

Aspectos relevantes de la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno con catalizadores basados en Pd/Al₂O₃

Relevant aspects of selective hydrogenation of 1,3-butadiene with Pd/Al₂O₃ based catalysts

FRANKLIN J. MÉNDEZ^{1,*}, YANET VILLASANA¹, JULIA GUERRA², ÁNGELA B. SIFONTES¹,
CLAUDIO OLIVERA-FUENTES², JOAQUÍN L. BRITO^{1,*}

¹ Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe.
Dirección Postal: Apartado 20632, Caracas 1020-A, Venezuela.

² Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar, Valle de Sartenejas.
Dirección Postal: Apartado 89000, Caracas 1020-A, Venezuela.
E mail: fmendez@ivic.gob.ve / joabrito@ivic.gob.ve

RESUMEN

Se hace una revisión sobre el estado del arte de la catálisis involucrada en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en cortes ricos en 1-buteno con catalizadores basados en Pd/Al₂O₃. Se presentan algunos aspectos relevantes de esta tecnología, como: conceptos básicos de hidrogenación, hidrogenación parcial e hidrogenación selectiva, su importancia en la industria petrolera venezolana, las condiciones termodinámicas de reacción, la evolución de los catalizadores hasta la actualidad, y las tendencias en este campo de investigación. De igual manera, se resumen los avances en los mecanismos de reacción y las características estructurales y funcionales de los nuevos catalizadores para el mejoramiento y optimización de este proceso.

Palabras clave: 1,3-butadieno; hidrogenación selectiva; Pd/Al₂O₃

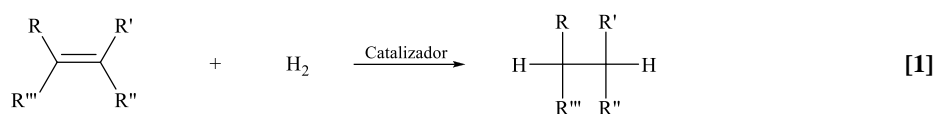
ABSTRACT

A review is presented about the state of the art of the catalysis involved in selective hydrogenation reaction of 1,3-butadiene in 1-butene-rich cuts with Pd/Al₂O₃-based catalysts. Some relevant aspects of this technology are presented, such as: basic concepts of hydrogenation, partial hydrogenation and selective hydrogenation, its importance for the Venezuelan oil industry, thermodynamics conditions of this reaction, evolution of catalysts up to present, and trends in this field of research. Similarly, it is summarized the advances on reaction mechanisms and structural and functional characteristics of new catalysts, for the improvement and optimization of this process.

Keywords: 1,3-butadiene; selective hydrogenation; Pd/Al₂O₃

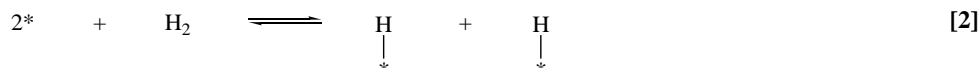
1. GENERALIDADES.

La hidrogenación de compuestos orgánicos ha sido estudiada extensamente a lo largo de los años [1,2]. Este proceso catalítico es ampliamente utilizado por la industria química, petroquímica, alimenticia y farmacéutica ofreciendo una alternativa económica y viable para la modificación y síntesis de compuestos orgánicos. Esto se atribuye a la facilidad con la que pueden ser reducidos la mayoría de los grupos funcionales, a menudo bajo condiciones suaves de reacción, y con una alta quimio-, regio- y estéreo-selectividad [1,3]. En este sentido, el término hidrogenación ha sido definido como la reacción de adición de hidrógeno a un enlace insaturado carbono-carbono, carbono-oxígeno, o carbono-nitrógeno, en presencia de un catalizador [4], como se presenta en la Ecuación 1:

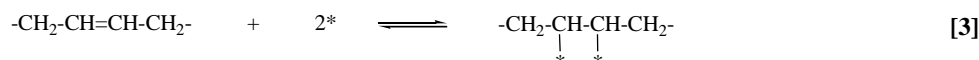


R: grupo alquil, alil u otros

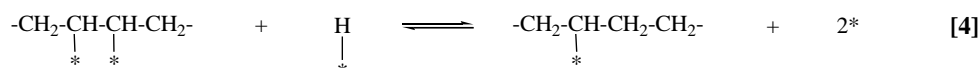
Los mecanismos de este tipo de reacciones son procesos complejos y muchos detalles siguen siendo aún desconocidos [1]. Sin embargo, Horiuti y Polanyi [5] propusieron, en 1934, un mecanismo de reacción para la hidrogenación de moléculas orgánicas el cual proporcionó una manera útil para explicar algunos aspectos de la hidrogenación de olefinas de interés para la industria. Este proceso puede ser definido de la forma siguiente: el H₂ es adsorbido disociativamente en dos sitios del catalizador (indicados por un asterisco, Ecuación 2) [1,5]:



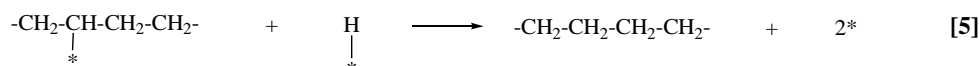
La olefina es diadsorbida en dos sitios adyacentes (Ecuación 3):



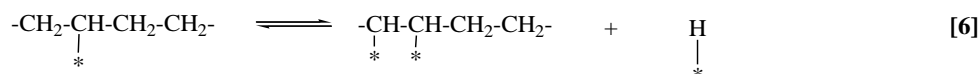
Un átomo de hidrógeno se adiciona a un átomo de carbono de la olefina, dejando una especie monoadsorbida, designada como un estado parcialmente hidrogenado (Ecuación 4):



La adición de un segundo átomo de hidrógeno forma la parafina (Ecuación 5), la cual es desorbida del catalizador; todos los pasos excepto el último son reversibles.



Si el estado parcialmente hidrogenado experimenta un cambio configuracional para después volver a una olefina, se puede llevar a cabo una isomerización *cis-trans*. Por otra parte, la migración del doble enlace se producirá si el estado parcialmente hidrogenado retorna a una especie diadsorbida diferente a la especie original, como se muestra en la Ecuación 6:



Con este y algunos estudios posteriores [6-8] se reconoció rápidamente que el papel más importante del catalizador en las reacciones de hidrogenación es la generación de hidrógeno atómico adsorbido [1].

Generalmente, los catalizadores utilizados con este fin son clasificados en: homogéneos y heterogéneos [1]. En el caso de los catalizadores homogéneos para hidrogenación, la especie activa es disuelta en el medio de reacción formando una sola fase. Los catalizadores de este tipo son de origen relativamente reciente, el primer ejemplo fue mencionado por Calvin en 1939 [9], pero el área se mantuvo en suspenso hasta que fue estimulada por los trabajos clásicos de Wilkinson con la síntesis de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [Ph = fenil], catalizador que lleva su nombre, para la reacción de hidrogenación de compuestos insaturados con enlaces olefínicos y acetilénicos aislados [10,11]. Mientras que en el caso de los catalizadores heterogéneos para hidrogenación, el catalizador, generalmente sólido, forma una fase distinta en el medio de reacción. El primer trabajo de interés presentado en la literatura para este tipo de reacciones, fue descrito por Sabatier y Senderens en 1899 [12] mencionando el uso de metales finamente divididos para la hidrogenación de compuestos orgánicos en fase de vapor [12-15]. Pero no fue sino hasta la década de 1960 que se comenzó a describir detalladamente la hidrogenación de compuestos insaturados por metales de transición [16-21]. La gran mayoría de las reacciones de hidrogenación, y aquellas a destacar en este artículo, se realizan con este tipo de catalizadores.

En este contexto, un problema de particular interés práctico es el de la hidrogenación parcial (HP) de un compuesto insaturado para producir otro compuesto, también insaturado, pero en menor medida que el original. En este sentido, los trabajos pioneros, sobre la HP de alcadienos en fase gaseosa, fueron realizados por Wells. En estos se destaca la utilización de: (i) catalizadores de Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt soportados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19]; (ii) hilos de Rh, Pd, Ir y Pt [20]; (iii) catalizadores de Fe, Co, Ni y Cu soportados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una serie de catalizadores en polvo de Co y Ni [21] y, (iv) la deuteración con catalizadores de Rh, Pd y Pt soportados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22]. En estos estudios se determinó la superioridad de los catalizadores basados en Pd por su alta actividad y selectividad hacia la formación de olefinas. Sin embargo, en la actualidad, se conoce que la principal desventaja que presentan estos catalizadores se debe a que son susceptibles al contacto con una variedad de contaminantes (S, Hg, As, Si, Na, etc.) los cuales reducen considerablemente su tiempo de vida útil. La influencia sobre el comportamiento catalítico dependerá entonces del tipo de reacción, las condiciones de operación, la fase activa y la naturaleza del contaminante [23].

Por otro lado, la hidrogenación selectiva (HS) corresponde al contacto de dos hidrocarburos insaturados con H_2 , en presencia de un catalizador, bajo condiciones que permitan la adsorción e hidrogenación preferencial de uno de los hidrocarburos, en general el más reactivo [24]. Este es el caso de impurezas (tales como di-olefinas o alquinos) contenidas en corrientes de mono-olefinas, donde es deseable la transformación de las impurezas sin afectar en lo posible al componente mayoritario.

La HS tiene sus basamentos teóricos en la fuerte dependencia que tiene la actividad catalítica con la interacción hidrocarburo-metal; mientras que la fuerza de adsorción de los reactivos en la superficie siempre varía en el mismo orden: aromáticos < olefinas < di-olefinas < alquinos. Por lo tanto, cuando se observa la relación entre la actividad en función de los coeficientes de adsorción se obtiene una curva tipo “volcán” (Figura 1), que indica que tanto los compuestos aromáticos como los acetilénicos reaccionan lentamente. Esto es atribuido principalmente a que la adsorción de los primeros es muy débil y para los segundos es demasiado fuerte [25]. De igual manera, permite observar que la purificación de corrientes de olefinas con impurezas de di-olefinas se logra gracias al mayor coeficiente de adsorción de estos últimos. Detalles sobre estudios previos de la HS son mostrados más adelante.

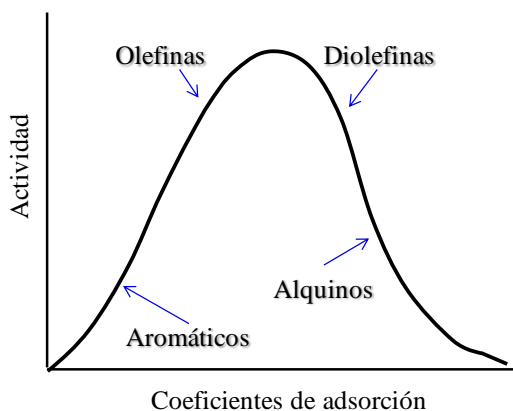


Figura 1. Relación entre el coeficiente de adsorción y la actividad en hidrogenación.

2. HIDROGENACIÓN SELECTIVA EN LA INDUSTRIA PETROLERA.

El campo de la petroquímica ha experimentado una expansión considerable desde la década de 1950. La sustitución de productos naturales como madera, algodón y caucho natural por plástico, fibra y caucho sintético, ha requerido la producción de cantidades cada vez mayores de la materia prima necesaria, mayormente derivada del petróleo; cierta cantidad de estas sustancias son generadas por reacciones de craqueo (Figura 2), lo que es facilitado por su reactividad química y naturaleza insaturada [26].

2.1. Craqueo de hidrocarburos

El crudo y las fracciones de petróleo no son estables a elevadas temperaturas, sufriendo una descomposición cuando se los calienta por encima de $400^{\circ}C$. Este fenómeno fue observado en las primeras instalaciones de destilación cuando se forzaba el

calentamiento en las calderas, comprobándose una serie de efectos: (i) formación de coque; (ii) aumento de las fracciones ligeras y, (iii) producción de gases. La explicación parecía evidente desde un punto de vista exclusivamente estequiométrico; se producía una ruptura de las moléculas de gran tamaño en otras menores. A este fenómeno se le denominó craqueo de hidrocarburos [27].

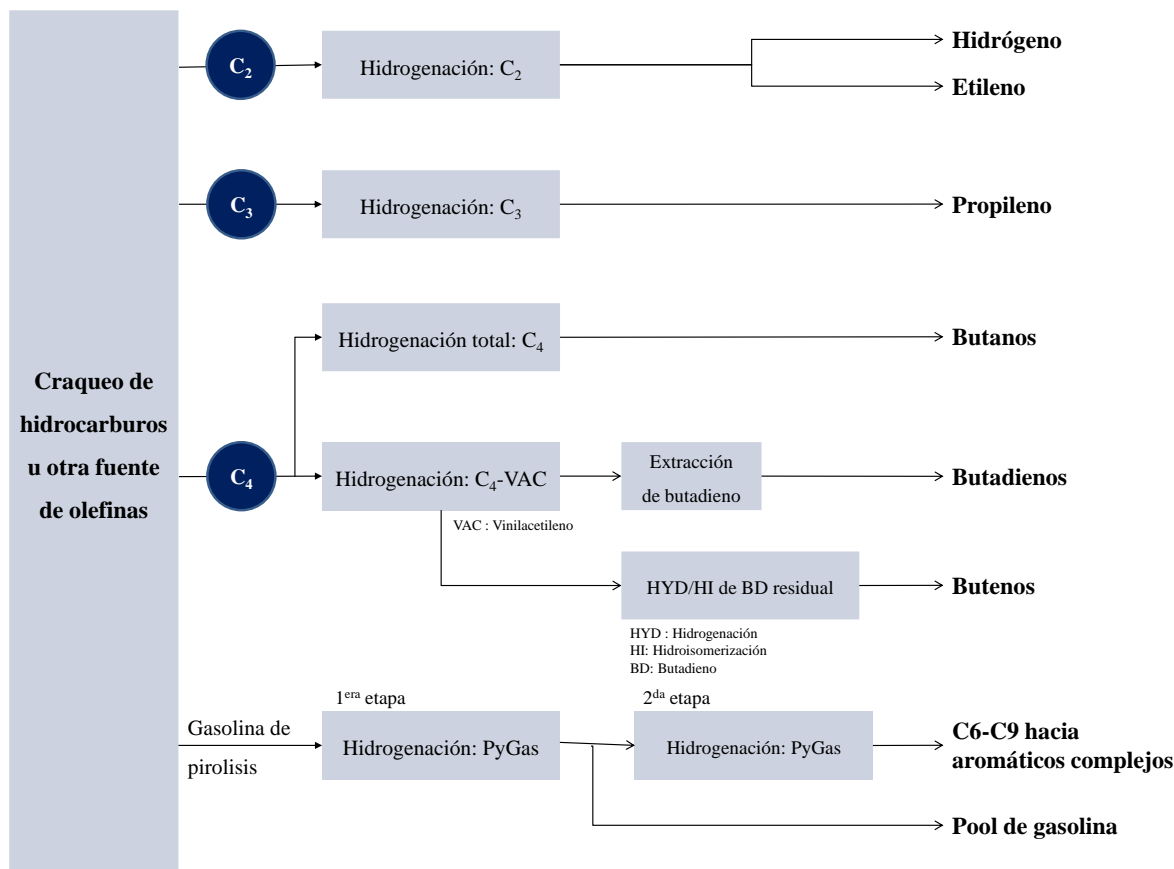
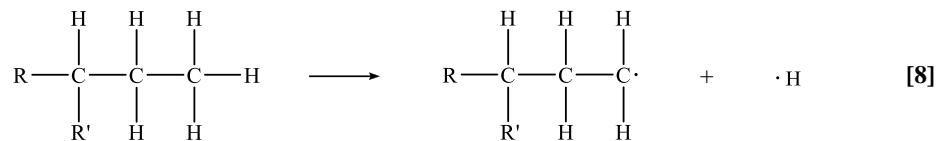
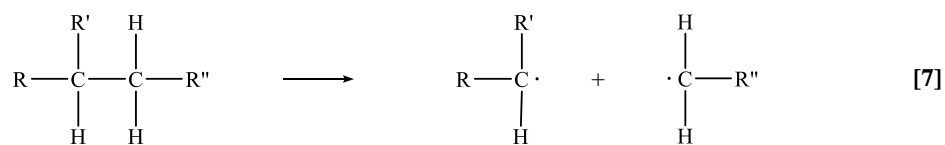


Figura 2. Algunos productos de las reacciones de craqueo.

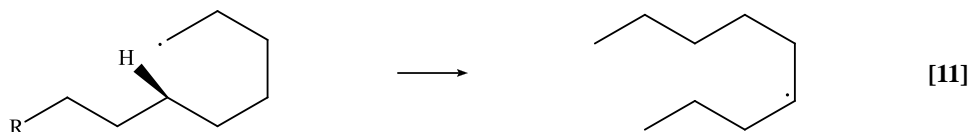
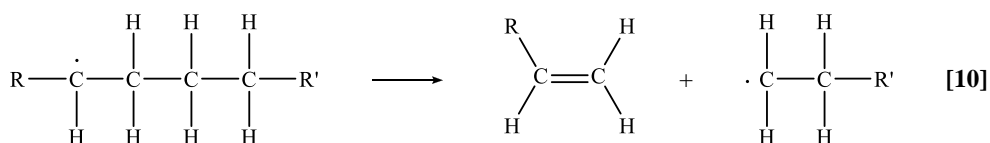
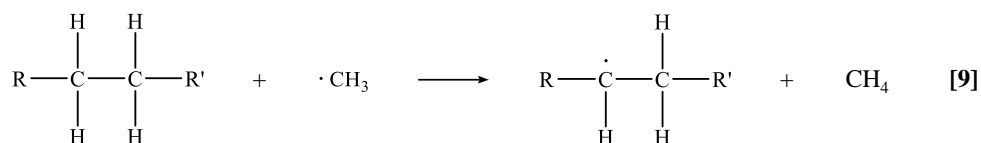
2.1.1. Craqueo térmico con vapor. El craqueo térmico con vapor es un proceso que tiene lugar a altas temperaturas (alrededor de 800 °C) en presencia de vapor de agua. Se utiliza principalmente para la producción de etileno, así como una serie de co-productos importantes. El tamaño molecular obtenido, expresado como el número de átomos de carbono va desde 1 a más de 15 y cada uno de esos tamaños presenta un tipo de hidrocarburo mayoritario, es decir, olefinas, aromáticos o di-olefinas, junto con pequeñas cantidades de hidrocarburos de otras familias [24,26,28].

En la actualidad se admite, para el mecanismo de craqueo térmico con vapor, el modelo propuesto en 1934 por Rice y Herzfeld [29] y posteriormente desarrollado y ampliado en 1965 por Benson y DeMore [30]. Este consiste en un proceso en cadena, en el que coexisten tres tipos de reacciones.

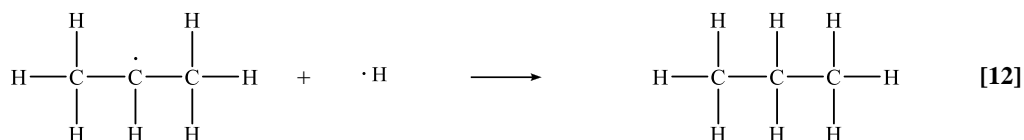
En la etapa de iniciación, los radicales libres se forman por parejas, a través de una ruptura homolítica de un enlace carbono-carbono (Ecuación 7) o carbono-hidrógeno (Ecuación 8):

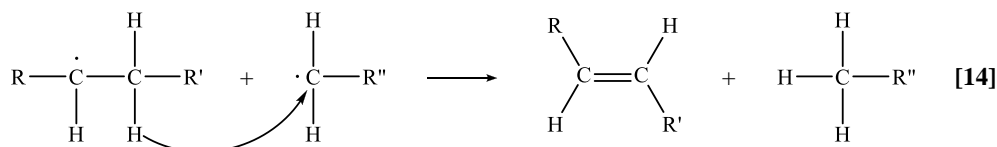
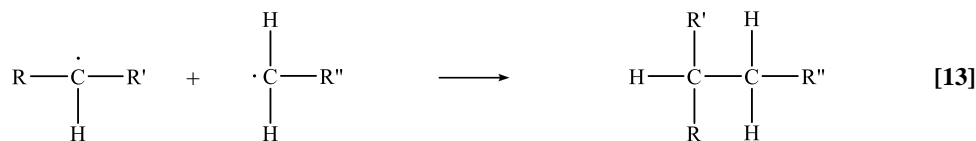


Los radicales libres formados son muy reactivos y toman parte en múltiples reacciones dando lugar a distintos productos. Este conjunto de reacciones de propagación son de sumo interés, dado que constituye la clave para entender la distribución de productos obtenidos. Entre las más importantes reacciones de propagación se encuentran: (i) activación o abstracción de hidrógeno (Ecuación 9); (ii) β -escisión (Ecuación 10); y (iii) isomerización de radicales (Ecuación 11).



Mientras que el conjunto de reacciones bimoleculares, en las que dos radicales colisionan entre sí, permite la terminación de la reacción. Entre estas se destacan: (i) la reacción de combinación de radicales libres (Ecuaciones 12 y 13) y (ii) la reacción de desproporción o transferencia de hidrógeno (Ecuación 14).

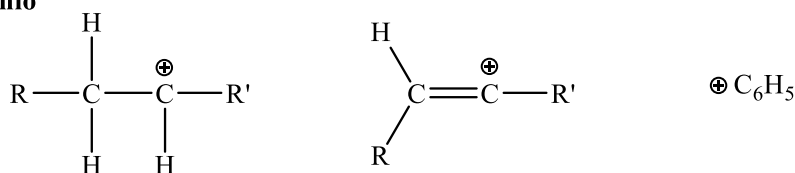




2.1.2. Craqueo catalítico fluidizado. El proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado, comúnmente designado por sus siglas en inglés (FCC: *Fluid Catalytic Cracking*), es uno de los procesos de conversión más importantes de la industria del refino de petróleo [31]. De una forma simple y resumida, en el proceso FCC se rompen moléculas de hidrocarburos de alto peso molecular (punto de destilación superior a los 360°C) y se transforman así en productos más valiosos tales como etileno, propileno, butenos, gasolina y gasóleo (diesel). La reacción tiene lugar a temperaturas elevadas (superiores a los 500°C) en presencia de un catalizador y, a diferencia del hidrocrqueo, sin aporte de hidrógeno, ni utilización de elevadas presiones [31,32].

A diferencia del craqueo térmico con vapor, el mecanismo de craqueo catalítico fluidizado de hidrocarburos se cree que transcurre a través de iones carbenios (Figura 3A) y carbonios (Figura 3B) cuya base teórica fue desarrollada, en 1934, por Whitmore [33] y completada, en la década de los 1940, por Hansford [34] y Thomas [35].

(A) Ion carbenio



(B) Ion carbonio

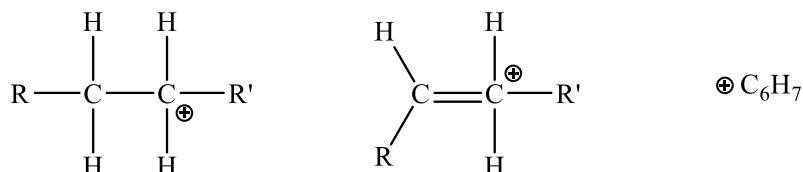
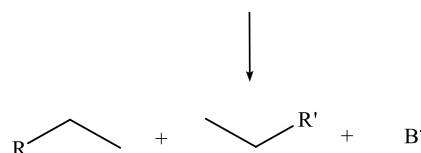
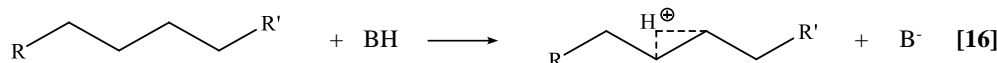
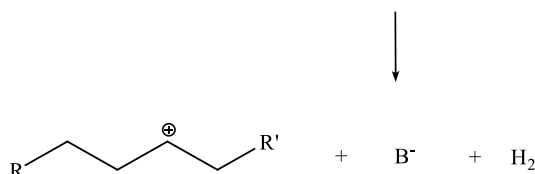
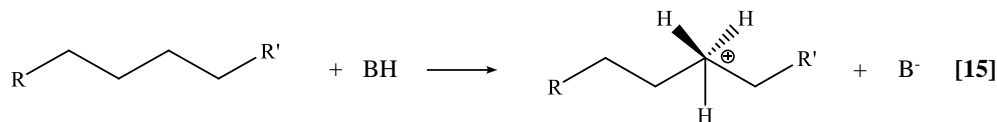
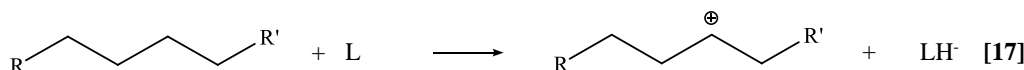


Figura 3. Carbocationes: (A) ion carbenio, contiene un átomo de carbono di- o tri-coordinado cargado positivamente; (B) ion carbonio, contiene un átomo de carbono tetra- o penta-coordinado cargado positivamente.

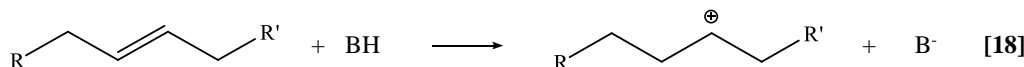
Este mecanismo se desarrolla en tres etapas fundamentales [36,37]: una etapa de iniciación de la reacción en la que se produce un ataque de un centro activo a una molécula para producir el complejo activado, el cual debería de corresponder a la formación de un carbocatión. Como por ejemplo: (i) reacción de adición de un protón a una molécula saturada en un centro B por protonación del enlace carbono-hidrógeno (Ecuación 15) [38,39] o carbono-carbono (Ecuación 16) [40,41].



(ii) reacción de abstracción de un ion hidruro en un centro Lewis (L) (Ecuación 17) [42-44]:



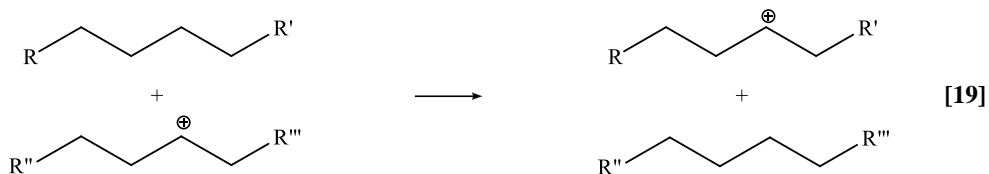
(iii) reacción de adición de un protón a una molécula insaturada en centro B (Ecuación 18) [45,46]:



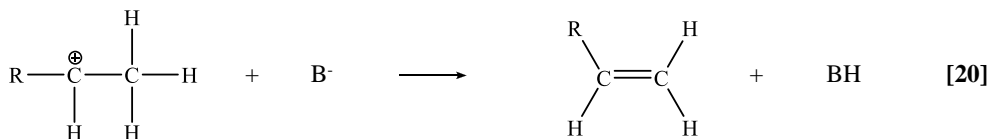
Por lo que, hoy en día se considera que la ruta más probable de activación de la reacción sobre catalizadores ácidos, por lo menos a elevadas temperaturas, conlleva el ataque de un protón de un centro B a un enlace carbono-carbono o carbono-hidrógeno, este último caso principalmente si hay hidrógenos terciarios. Sin embargo, la formación de olefinas a partir de las parafinas iniciales en centros ácidos B y/o L, también debe ser considerada como un mecanismo de iniciación, o cuanto menos, como uno complementario durante el craqueo catalítico de parafinas.

Los carbocationes formados durante la etapa de iniciación son muy inestables y reaccionan rápidamente dando lugar a distintos productos. Este conjunto de reacciones, que

involucran la etapa de propagación de la reacción, se representa por la transferencia de un ion hidruro desde una molécula reactante a un carbocatión inestable adsorbido en el centro activo, como se muestra en la Ecuación 19 [36,37]:



Para poder explicar la amplia distribución de productos que se obtienen durante el proceso FCC es necesario definir un conjunto de reacciones consecutivas y/o paralelas que tienen lugar sobre los carbocationes, como la isomerización de carga [47], isomerización de cadena [48,49], transferencia de hidrógeno [50,51], entre otras. Estas se desarrollan a través de carbocationes y son catalizadas por centros ácidos; la extensión de cada una de estas reacciones vendrá dada tanto por la naturaleza del carbocatión como por la fuerza y densidad de los centros activos u otros factores relacionados con la estructura del catalizador [52]. La reacción finaliza cuando el carbocatión situado en la superficie del catalizador es desorbido, regenerándose el centro B y dando lugar a la olefina [53,54]. Este paso es el inverso a la adsorción de una olefina y puede representarse como en la Ecuación 20:



A pesar de los considerables avances tecnológicos y la enorme cantidad de trabajos llevados a cabo en cuanto al estudio del mecanismo de reacción para explicar el proceso FCC, todavía existen vacíos acerca de la naturaleza exacta de los centros activos presentes en los catalizadores, la naturaleza del estado de transición o incluso la posible existencia de más de una ruta a través de la cual se desarrolle la reacción [37].

2.2. Refinación de los productos de craqueo

Debido a la gran variedad de productos obtenidos durante el proceso de craqueo térmico con vapor y craqueo catalítico fluidizado, cada corte es sometido a una sucesiva serie de operaciones de refinación (Figura 2) las cuales se destacan a continuación: un primer fraccionamiento, denominado *destilación*, dando lugar a diferentes fracciones C₃, C₄, C₅, C₆, etc. Para las fracciones ligeras, este paso se acompaña por desulfuración mediante un proceso de lavado cáustico y aminas. Un segundo fraccionamiento, definido como *refinamiento*, el cual consiste generalmente en un proceso de hidro-refinamiento catalítico, durante el cual la HS se utiliza para eliminar los compuestos más insaturados. Finalmente, un tercer fraccionamiento, designado como *superfraccionamiento*, realizado por destilación simple o con disolvente, durante el cual se logra la composición requerida,

por ejemplo, la separación de etano y etileno [24]. Esta revisión se enfocará en la refinación de los productos de craqueo por medio de la HS, específicamente en la HS de 1,3-butadieno (1,3-BD).

2.3. Hidrogenación selectiva de los productos de craqueo

El desarrollo de las reacciones de craqueo a nivel industrial dio lugar a una serie de procesos de HS, entre los que destacan la HS de: (i) acetileno en cortes ricos en etileno; (ii) metilacetileno y propadieno en cortes ricos en propileno; (iii) vinilacetileno en cortes ricos en 1,3-butadieno; (iv) acetilénicos en cortes C₄ ricos en 1,3-butadieno y, (v) 1,3-butadieno en cortes ricos en 1-buteno. Por lo tanto, en el proceso de refinación de hidrocarburos, mientras más unidades de craqueo existan se necesitarán más unidades de refinación por HS [24]. En Venezuela, para el año 2012, se pueden encontrar varias unidades industriales para este tipo de reacción, distribuidas en los complejos refinadores “Paraguana” y “Ana María Campos” (este último antiguamente denominado “El Tablazo”) para las producciones de clorovinilo y olefinas destinados a la síntesis de plásticos [55].

En los procesos de obtención de compuestos olefínicos, la remoción de alquinos y di-olefinas es una de las etapas más importantes. En la industria petroquímica hay corrientes provenientes de diversos procesos cuya valoración depende de la HS, por lo que existe un gran interés en el estudio de este tipo de reacciones [24].

En la Tabla 1 se muestran los rangos típicos de composición para fracciones C₄ obtenidas por craqueo térmico con vapor, además de craqueo catalítico fluidizado. Las dos corrientes difieren principalmente por su contenido de 1,3-BD, siendo éste el producto principal en craqueo térmico con vapor mientras que por craqueo catalítico fluidizado se produce a nivel de impurezas. Las diferencias en las composiciones que se pueden presentar están en función de la zona geográfica de donde proviene la materia prima [56], así mismo, de las diferencias en el mecanismo de reacción. En ambos casos, no solo se debe considerar un simple hidrorefinamiento sino varios [24,57], destacando, en las fracciones C₄, el refinamiento del corte rico en 1-buteno (1-BE). Este proceso implica la HS del 1,3-BD con un esfuerzo para lograr el máximo rendimiento hacia 1-BE.

Tabla 1. Rangos típicos de composición de las fracciones C₄ obtenidas por craqueo con vapor y craqueo catalítico.

Hidrocarburos	Composición porcentual en peso	
	Craqueo térmico con vapor	Craqueo catalítico fluidizado
<i>iso</i> -butano	0-2	35-45
<i>n</i> -butano	2-5	7-12
<i>iso</i> -buteno	18-32	10-20
1-buteno	14-22	9-12
2-butenos	5-15	20-29,5
1,3-butadienos	35-50	0-0,5

3. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1,3-BUTADIENO EN CORTES RICOS EN 1-BUTENO.

Como se muestra en la Tabla 1, el 1,3-BD es el producto principal del craqueo térmico con vapor, mientras que en el craqueo catalítico fluidizado es formado a nivel de trazas; su concentración en las corrientes de craqueo va a depender de la severidad de cada proceso. En todo caso, estos compuestos indeseables en las corrientes de 1-BE, deben ser modificados químicamente para manipulación petroquímica posterior del 1-BE de alta pureza. Por lo tanto, es esencial para el tratamiento de estas corrientes eliminarlos o disminuirlos a niveles muy bajos (generalmente, ppm), lo que se realiza preferiblemente por HS [58]. En este contexto, el éxito de la HS de dienos hacia la formación de alquenos con alto grado de pureza exige que: (i) el alqueno formado a partir del dieno se debe desorber con rapidez de la superficie del catalizador antes de su reducción al alcano correspondiente; y (ii) la fuerte quimisorción del dieno debe excluir totalmente al alqueno de la superficie. El grado de éxito en este tipo de reacciones se mide por el contenido residual del dieno y la pérdida o aumento en la concentración del alqueno [59].

3.1. Importancia operacional y comercial del proceso

Sin restarle relevancia a los demás procesos de refinación por HS de los cortes C₄, mencionados en la Sección 2.3, el presente manuscrito se centrará en las ventajas comerciales y operacionales de la HS de 1,3-BD en presencia de 1-BE. En este sentido, se pueden mencionar: (i) la disminución de los problemas asociados a la caída de presión en el reactor y a la desactivación del catalizador por la formación de gomas en su superficie, producidas por la oligomerización del 1,3-BD; (ii) uso del 1-BE como materia prima para la producción de polímeros y elastómeros, como por ejemplo: la purificación del 1-BE a través de la HS de 1,3-BD para la producción de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), la cual requiere la incorporación de un 5-10% de 1-BE, como co-monomero de alto grado de pureza, ya que la presencia de 1,3-BD origina la formación de productos secundarios que perjudican la calidad de los productos finales; (iii) de igual manera, el 1-BE es usado como intermediario de primera generación para la producción de octenos, cetonas y alcoholes de mayor valor comercial, como por ejemplo: producto de partida para la síntesis de metiletilcetona (MEK, por sus siglas en inglés) por su isomerización hacia 2-butenos (2-BEs) y, preparación de 2-butanol por medio de la adición de agua en medio ácido; (iv) igualmente ha sido usado para aumentar la estabilidad de las naftas ya que incrementa el período de inducción sin alterar otras propiedades valiosas, en particular el octanaje y; (v) asimismo, como disolvente de pinturas [24,28,60-62].

3.2. Condiciones termodinámicas de la reacción

Como se mencionó en párrafos anteriores de esta sección, cuando se desea obtener 1-BE con alto grado de pureza por medio de un proceso de hidro-refinamiento, debe promoverse la reacción de HS del 1,3-BD residual con poca formación de *n*-butano (*n*-BA) y sin pérdidas adicionales de 1-BE por su isomerización hacia 2-BEs. Es por ello que se presenta la necesidad de desarrollar procesos de hidro-refinamiento altamente selectivos en los cuales se minimicen las reacciones secundarias. Estos procesos se distinguen por el uso de catalizadores que no son isomerizantes o cuya selectividad es mejorada por aditivos [24], como se mostrará en la Sección 5.

La característica principal de la reacción de isomerización es el cambio de posición del doble enlace en la cadena, lo cual está favorecido termodinámicamente a temperaturas medias, tal y como se muestra en la Figura 4. A bajas temperaturas, la isomerización del 1-BE, presente en cortes ricos en 1-BE, favorece la formación de *trans*-2-buteno (*t*-BE) [24,63], mientras que a temperaturas altas, el 1-BE suele ser el más estable de los BEs. A temperaturas inferiores a 200 °C, la forma estable son los isómeros 2-BEs con una relación 2-BEs/1-BE de 15. Los cortes ricos en 1-BE, normalmente disponibles a partir de craqueo térmico con vapor, presentan relaciones 2-BEs/1-BE de 0,75. Por lo tanto, presentan una gran tendencia a ser isomerizados. Esta reacción se produce lentamente en ausencia de H₂ empleando catalizadores de alúmina y sílice-alúmina a una temperatura cercana a los 250 °C, pero la velocidad de isomerización se eleva abruptamente debido a la activación del hidrógeno presente en la superficie de los catalizadores convencionales de hidrogenación [24].

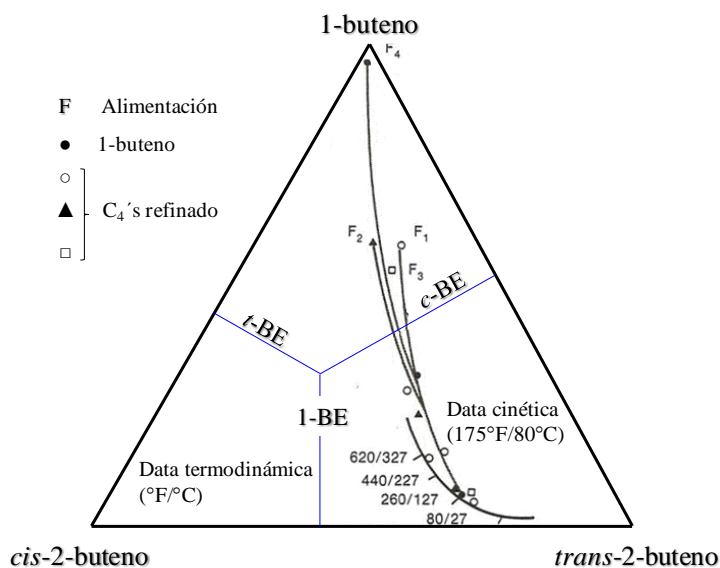


Figura 4. Niveles de isomerización en diversas alimentaciones.

3.3. Mecanismos de hidrogenación de 1,3-butadieno

La información encontrada en la literatura ofrece una variedad de investigaciones para un debate sobre los posibles mecanismos de hidrogenación de 1,3-BD. Sin embargo, el uso de deuterio en lugar de hidrógeno es determinante para evidenciar su ubicación en los productos y así restringir las posibilidades de mecanismos [58]. La reacción de 1,3-BD con deuterio ha sido estudiada con catalizadores basados en Co, Ni, Cu, Rh, Pd y Pt soportados en Al₂O₃ [16,21,22]. En estas investigaciones, el análisis de los productos se ha hecho a diferentes valores de conversión de 1,3-BD, pero las exigencias del trabajo experimental han impedido la investigación detallada de variables tales como la temperatura y presión [21]. En todo caso, las principales conclusiones son similares para los distintos metales estudiados [58]: se observó un cambio limitado pero variable de los átomos de hidrógeno y una pequeña cantidad de éste sustituido en el deuterio, se detectó una baja concentración de átomos de deuterio en la superficie bajo las condiciones de los experimentos [21,22]. De igual manera, la distribución de deuterio en cada uno de los isómeros (1-buteno,

puede lograr a través de una desorción temporal del enlace π de la superficie, seguido por la rotación alrededor del enlace central carbono-carbono. Así, la adición de un segundo átomo de hidrógeno a una conformación *ANTI* debe dar *t*-BE o 1-BE, mientras si la adición es realizada en la conformación *SYN* debe formar *cis*-2-buteno (*c*-BE) o 1-BE. El mecanismo, desde el principio, parece favorecer la formación de *t*-BE y 1-BE, a pesar de que es un mecanismo que conduce también a la formación de *c*-BE.

Wells *et al.* han ideado esquemas integrales de mecanismo que abarcan todas las características de los resultados experimentales [21,22,66]. En el esquema observado en la Figura 5 se muestra en la primera línea el 1,3-BD quimisorbido en sus diferentes conformaciones, en la segunda se exponen las especies formadas por la adición de un átomo de hidrógeno a un átomo de carbono terminal (de lado derecho de la molécula). Por otro lado, las especies **I**, **III** y **III A** son simétricas y, la adición de un átomo de hidrógeno a un átomo de carbono terminal al lado izquierdo de **IA** y **IIIB** conduce, respectivamente, a *t*-BE y *c*-BE, por una ruta algo diferente a las mostradas. De igual manera, la adición a un segundo átomo de carbono, desde la derecha, conduce en todos los casos a la formación de 1-BE y, la adición a un átomo de carbono interno en la especie butenilo- π o butadieno- π_3 formará, respectivamente, unas especies 1,3-di- σ o 1,3,4-tri- σ , que pueden ser la ruta por la que el *n*-BA es formado. Sin embargo, en la mayoría de los casos la HT del 1,3-BD es ignorada debido a que no ocurre en la práctica con catalizadores basados en Pd [67]. Este esquema proporciona un marco dentro del cual las consideraciones mecanicistas pueden ser objeto de debate, por supuesto, no todos los procesos ocurren con todos los catalizadores.

El mecanismo completo proporciona una plétora de rutas para los productos observados, y por ajuste de las posiciones en las que los átomos de hidrógeno son añadidos, y la rapidez relativa de los pasos, debería ser posible dar cuenta de cada mezcla concebible. Para facilitar la discusión de cómo la naturaleza del metal y el estado de su superficie determina la ruta de las reacciones elementales, el esquema completo ha sido simplificado en partes [64,65]: en el mecanismo 1, la secuencia es simple **II** \rightarrow **V** \rightarrow 1-BE, en el mecanismo 2, las especies **I** y **III** pueden equilibrarse a través de **II**, y conducir respectivamente a través de **IV** o **VIII** hacia la formación de 1-BE y *t*-BE, y a través de **VIII** o **IX** hacia la formación de 1-BE y *c*-BE. La existencia de las especies **VIII** y **IX** no es, sin embargo, un requisito absoluto para la formación de estos productos [64].

Como se ha mencionado, las conformaciones *ANTI* y *SYN* son de estabilidad diferente, estas diferencias disminuyen considerablemente en el estado adsorbido, y las estructuras **I** y **III** (y sus respectivos homólogos) pasan a ser de estabilidad comparable, por lo que puede ser explicada la ocurrencia de una relación *cis/trans* de aproximadamente la unidad. En el supuesto de que las conformaciones *ANTI* y *SYN* sean igualmente probables, y que las dos formas de añadir el segundo átomo de hidrógeno sean también igualmente probables, deberíamos obtener los tres isómeros (1-BE, *t*-BE y *c*-BE) en la proporción 50:25:25, lo que no está tan lejos de lo observado con varios metales, por ejemplo: Sc, V e Ir. La relación *cis/trans* es proporcionada por las estabilidades relativas de las especies **IV** y **VII**, equilibrándose a través de **V**; el mismo efecto tendrá el equilibrio de **I** y **III** a través de **II** [64].

Con respecto a los mecanismos 1 y 2, se ha sugerido que debería haber una correlación negativa entre la selectividad hacia la formación de 1-BE (S_{1-BE}) y la relación *cis/trans*, de hecho, sólo hay una conexión aproximada con los metales puros [64,65]. La tendencia de S_{1-BE} a aumentar a medida que la banda de los orbitales *d* de los metales se llena es muy clara, y ha sido asignada a una tendencia decreciente para formar las especies intermediarias π_3 y π_4 . Esto puede tomarse como generalización del proceso, pero hay importantes diferencias que pueden verse claramente en el Grupo 10. Es muy probable que la hibridación del enlace C-M en el 1,3-BD, y por lo tanto, en las especies de butenilo, sea un factor dominante. Así, el simple mecanismo 1 es claramente importante para el Pt y Cu donde los orbitales *d* están parcialmente ocupados. El comportamiento del Ni es semejante a la del Pt, a diferencia del Pd ($3d^{10}$ en estado libre); de igual manera, el Au también se asemeja al Pt más que a la Ag y Cu. La baja selectividad hacia la formación de BEs totales (S_{BEs}) mostrada por el Pt, por lo general, puede tener su origen en el predominio de la especie **III** [64].

En este tipo de reacciones, se puede esperar una alta relación *cis/trans*, evidenciando las estabildades relativas de las conformaciones *SYN* y *ANTI* en fase gaseosa, asimismo, debido a que pueden formarse a partir de 1,3-BD, sin la intervención del **II**, a través **VIII** y **IX**. Por otro lado, la ruta **IA** \rightarrow **VIII** puede dar tanto 1-BE y *t*-BE, y su suma a veces supera el 90% teniendo sus bases en las estabildades de la fase gaseosa, con metales como: Mn, Pd, Fe, Co y Ni [64]. En el mecanismo adoptado por el Pd, donde se describen los estados en los que hay un enlace deslocalizado π_3 enlazado a la superficie, el efecto de especies sulfuradas y otras especies electronegativas se dice que favorece la formación de especies π_3 y π_4 , pero por razones no totalmente claras también pueden inhibir el mecanismo 1 [64,65,68]. Esta es una de las conclusiones más sorprendentes de la marcación isotópica, que se ha perseguido en la literatura con gran diligencia: que las superficies metálicas deben exhibir heterogeneidad, o al menos debe ser posible la adsorción de varias especies, aunque la reacción global muestre todas las señales de insensibilidad de la estructura.

4. EVOLUCIÓN DE LOS CATALIZADORES PARA HIDROGENACIÓN SELECTIVA.

A través de los años se han desarrollado distintos tipos de catalizadores que permiten optimizar el proceso de HS, estos resultados fueron resumidos por Riley en 1989 [61]. La primera generación de catalizadores industriales utilizados con este fin, consistían en Ni-S [69] o NiW [70] y algunos basados en Cu para la hidrogenación en fase gaseosa. El principal problema de estos catalizadores era su baja actividad, lo cual inducía el uso de condiciones de reacción bastante severas en cuanto a presión y temperatura, lo que a su vez provocaba una disminución de la selectividad y una reducción de los ciclos de vida de los catalizadores debido al incremento de la velocidad de polimerización y formación de coque [61,71].

Una segunda generación de catalizadores fue introducida a finales de la década de 1960. Estos catalizadores estaban basados en Pd soportado en algún tipo de óxido poroso, usualmente Al_2O_3 [72]. Aunque estos catalizadores eran bastante selectivos y mostraban una buena actividad bajo condiciones suaves de operación, presentaban algunos problemas:

(i) eran sensibles a la desactivación causada por polimerización y al envenenamiento con mercaptanos y sulfuros provenientes de fuente de alimentación; (ii) presentaban una actividad elevada para la isomerización de olefinas; y (iii) era necesaria la incorporación de CO al proceso para mantener las relaciones de selectividad deseadas, como se demuestra en algunos trabajos de investigación [63,73,74]. A partir de esta época, tuvo auge el desarrollo de investigaciones basadas en la aplicabilidad de los metales de los grupos 8, 9 y 10 en catálisis y en especial para este tipo de reacciones. Se puede decir que la ventaja del uso de Pd respecto al Ni es su mayor actividad, selectividad, y duración de ciclo de vida, sin embargo, el Ni tiene un menor costo y presenta mayor resistencia a los contaminantes.

A mediados de la década de los años 1980 se introdujo una tercera generación de catalizadores. La novedad de estos sólidos era que contenían, además del Pd, un segundo metal perteneciente al grupo 11 (Cu, Ag, Au), ambos soportados sobre un óxido poroso lo que les conferiría excelentes propiedades superficiales, texturales y morfológicas [71].

Una comparación interesante entre los catalizadores de la segunda y tercera generación se puede observar en la Figura 6 [24]. En esta gráfica se muestra el porcentaje de recuperación de 1-BE [(relación 1-BE_{producto}/1-BE_{alimentación}) x 100] mostrado por dos catalizadores: uno basado en Pd (segunda generación, un catalizador convencional de Pd) contra el *Procatalyse LD271* (tercera generación, especificado por los fabricantes como Pd más promotor) como una función del contenido residual de 1,3-BD, para una alimentación específica (1,3-BD=1% y 1-BE=27%). Se puede observar claramente la superioridad, en cuanto a la recuperación de 1-BE, del catalizador promovido *Procatalyse LD271*. Debido a estas mejoras, en cuanto a actividad y selectividad, nace nuestro interés por la realización de la revisión de los catalizadores de tercera generación y sus modificaciones.

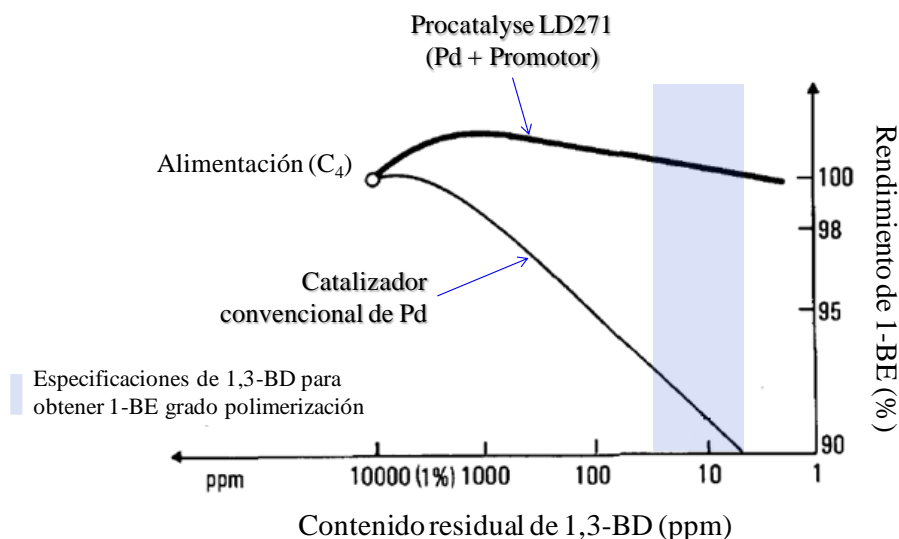


Figura 6. Recuperación de 1-BE en catalizadores de Pd.

5. CATALIZADORES DE TERCERA GENERACIÓN BASADOS EN Pd/Al₂O₃ PARA HIDROGENACIÓN DE 1,3-BUTADIENO.

Los catalizadores basados en Pd dan lugar a efectos secundarios indeseables, como son las reacciones de hidrogenación total, isomerización y oligomerización. Como se mencionó en la Sección 4, recientes investigaciones basadas en la minimización de estos inconvenientes apuntan principalmente al desarrollo de catalizadores bimetálicos, con el fin de mejorar, además de la selectividad, factores deseados del catalizador tales como la resistencia a la desactivación y al envenenamiento [66].

Algunos investigadores han realizado modificaciones de interés al catalizador convencional de Pd/Al₂O₃. Los primeros catalizadores bimetálicos sintetizados y caracterizados en la década de los 1980, pertenecientes a la tercera generación, están protegidos por patentes. Sin embargo, algunos investigadores han desarrollado modificaciones importantes al catalizador monometálico convencional; en este sentido resaltan las realizadas con Cu [75], Co [76], Tl [77], Fe [78,79], Ag [78,80-83], Au [78,80,83,84], Sn [85-88] y Pb [89]. La descripción de los resultados más destacados se muestra a continuación:

En 1994, Furlong *et al.* [75] estudiaron el efecto de la adición de Cu a catalizadores de Pd/Al₂O₃ y encontraron que a bajas conversiones el catalizador monometálico es altamente selectivo hacia butenos totales (BEs) pero superando un “punto de pliegue”, la velocidad de hidrogenación e isomerización aumentan drásticamente. Sin embargo, en el catalizador CuPd/Al₂O₃ con una relación Cu/Pd = 2,0, la HS de 1,3-BD a BEs es prácticamente completa sin isomerización significativa ni HT. Esta mejora en la selectividad fue asociada a una disminución en la superficie de adsorción por la adición de Cu. Además, los autores mencionaron que si este efecto fuese debido a la formación de una aleación CuPd, la decoración de los cristales de Pd por el Cu no estaría clara. En cualquier caso, la disponibilidad superficial de hidrógeno atómico para la reacción parece disminuir con el aumento de Cu, posiblemente por creación de un entorno más estable para la reacción.

Por otro lado, en 1995, Sárkány *et al.* [76] estudiaron los efectos que tiene el Pd en un catalizador Co/Al₂O₃. Entre los resultados más relevantes se encuentran: una disminución de la temperatura de reducción y un aumento de la adsorción de H₂ como función de la temperatura al incrementar el porcentaje de Pd, lo que indica una mayor reducibilidad del catalizador y un mayor número de centros metálicos disponibles. Además, en las condiciones de reacción utilizadas, todos los catalizadores mostraron selectividades hacia 1-BE positivas por encima de 85,0% de conversión. Sin embargo, esta región positiva se extiende a 90,0 y 99,0% para los catalizadores con 1,0 y 0,1%Pd, respectivamente, además de disminuir la formación de *n*-BA en la reacción de HS de 1,3-BD hacia 1-BE en fase gaseosa.

Ese mismo año, Ohishi *et al.* [77] estudiaron la selectividad y reactividad en hidrogenación de 1,3-BD con catalizadores Pd/Al₂O₃ modificados con Tl, y encontraron que la selectividad y formación de una aleación binaria TlPd y/o compuesto intermetálico en sobrecapas pueden ser controladas por la variación de la relación atómica Tl/Pd y la

temperatura de reducción. Así, 1-BE y *t*-BE son los productos principales de la reacción para relaciones Ti/Pd de 0,5 y 2,0, respectivamente. Asimismo, con una relación igual a 2,0, los BEs formados no son hidrogenados hasta *n*-BA, incluso a tiempos de reacción largos.

Otro estudio de gran importancia fue realizado en 1996 por Miura [78]. En este trabajo se utilizó un catalizador Pd/Al₂O₃ para preparar, por el método de deposición selectiva, un catalizador bimetálico con Fe, Ag o Au. El análisis EPMA (*Electro Probe Micro-Analyzer*) de los catalizadores modificados con Ag y Au, mostró perfiles tipo *egg-shell* (cáscara de huevo, donde la fase activa está depositada exclusivamente en la superficie externa de las partículas) con un claro decrecimiento en la quimisorción de CO al aumentar el contenido de los elementos modificadores, lo que permitió un aumento de la selectividad hacia 1-BE y una disminución de la selectividad hacia *n*-BA para la reacción de HP de 1,3-BD en fase gaseosa [78,80]. En este estudio no fue probado el catalizador FePd/Al₂O₃, posiblemente debido a las diferencias en la distribución de los elementos en las pastillas de catalizador antes y después de la reducción. Posteriormente, en 2001, Crabb y Marshall [79] utilizaron una metodología equivalente para preparar este catalizador y demostraron que la adición de Fe suprime la quimisorción de H₂ por bloqueo de los átomos de Pd pero influye en poca medida en la actividad y selectividad hacia 1-BE en la reacción de HP de 1,3-BD en fase gaseosa. Por otro lado, en 1997, Sárkány [81,82] demostró que el envejecimiento del catalizador AgPd/Al₂O₃ produce un envenenamiento grave de los sitios de reacción, mientras que el envenenamiento deliberado con deposición de compuestos hidrocarbonados aumenta en poca medida la selectividad hacia *n*-BA en la reacción de HP de 1,3-BD en fase gaseosa, con un aumento gradual de la producción de oligómeros. En contraste, Redjala *et al.* [83], en 2006, prepararon nanopartículas de AuPd y AgPd soportadas en Al₂O₃ y encontraron que exhiben comportamientos catalíticos muy diferentes para la HS de 1,3-BD en fase líquida, lo que en parte contradice los resultados encontrados por Miura [78,80], que sugieren un comportamiento catalítico equivalente para ambos modificadores. Esta diferencia puede ser asociada a la naturaleza de las nanopartículas, distribución de los elementos o medio de reacción. Recientemente, Hugon *et al.* [84], en 2010, demostraron que el método de codeposición-precipitación parece ser el más apropiado para la formación de partículas bimetálicas AuPd homogéneas que promuevan la actividad en este tipo de reacciones y que es posible modular las propiedades de actividad/selectividad por medio de la relación Au/Pd. Además, señalaron que la composición superficial no parece cambiar durante la reacción ya que la actividad se mantiene constante durante 16 h.

En 2000, Choi y Lee [85] demostraron que antes de la modificación el Pd existe en un estado electrodeficiente, sin embargo, la modificación con Sn da lugar a que la energía del borde-K del Pd disminuya por la formación del enlace SnPd. Además, señalaron que independientemente de la naturaleza del precursor de Sn (orgánico o inorgánico), la modificación disminuye la quimisorción de CO y la velocidad de reacción; asimismo, suprime la formación de la fase β-hidruro de Pd, lo que fue asociado directamente con el aumento de la selectividad hacia 1-BE y la disminución de la selectividad hacia *n*-BA, para la reacción de HS de 1,3-BD en presencia de 1-BE en fase gaseosa. De igual manera, Verdier *et al.* [86,87], en 2003, aunque utilizaron una técnica de preparación diferente, encontraron resultados análogos: la presencia de Sn modifica las propiedades electrónicas

en el catalizador SnPd/Al₂O₃. Al mismo tiempo, indicaron que el contenido de la aleación bimetálica (Sn_yPd_x) controla las constantes cinéticas intrínsecas, en la HP de 1,3-BD en fase líquida. En 2010, Pattamakomsan *et al.* [88,90] realizaron una investigación exhaustiva sobre el efecto de la estructura de la θ - y α -Al₂O₃ en las propiedades catalíticas de los catalizadores Pd [90] y SnPd [88,90] soportados y encontraron que la estructura de la alúmina, la acidez del soporte y la dispersión metálica son factores determinantes en la actividad y selectividad en la hidrogenación de 1,3-BD en fase gaseosa.

Por otro lado, en 2001, Goetz *et al.* [89] utilizaron catalizadores PbPd/ α -Al₂O₃ previamente preparados y caracterizados en 1997 [91] y comparados con los respectivos catalizadores monometálicos preparados y caracterizados en 1996 [92], para ser utilizados en la reacción de HP de 1,3-BD en fase gaseosa. Estos autores demostraron que la adición de Pb promueve una mayor selectividad hacia olefinas totales a altas conversiones de 1,3-BD. Además, se concluyó que la aleación PbPd no modifica el mecanismo de Horiuti-Polanyi y que los átomos de Pb solo disminuyen la reactividad por efecto de dilución de los átomos de Pd superficiales.

En estos últimos años quizás ha comenzado una nueva generación de catalizadores trimetálicos soportados en materiales estructurados para la reacción de hidrogenación de dienos [93,94]. En este sentido, Galiasso-Tailleux y Ravigli-Nascar [94] estudiaron los efectos que causan el Ce y H₂S en los catalizadores estructurados basados en NiPdCe/silico-aluminato durante la reacción de HS de 1,3-BD en presencia de benceno. Los resultados indicaron que la incorporación de Ce en la formulación del catalizador y H₂S en el proceso de reacción afectan la dispersión metálica, la configuración electrónica de los metales en la superficie y la acidez de los catalizadores afectando la actividad y selectividad independientemente del contenido de Ni y Pd.

6. CONSIDERACIONES FINALES.

En la literatura, existe un interés creciente en el estudio de catalizadores de tercera generación, basados en M-Pd/Al₂O₃ con M = Cu, Co, Tl, Fe, Ag, Au, Sn y Pb, y su uso en la reacción de hidrogenación selectiva de 1,3-BD en presencia de 1-BE debido a las ventajas operacionales y comerciales que presenta dicho proceso, de los cuales esta revisión es solo una muestra sobre el tema.

La fabricación de un catalizador para hidrogenación selectiva de di-olefinas debe tener en cuenta múltiples factores: (i) el soporte debe presentar una distribución porosa adecuada para minimizar la difusión interna y una acidez débil para desfavorecer las reacciones de polimerización que dan lugar a la formación de oligómeros y, (ii) una interacción óptima metal-soporte lo cual influye en la dispersión, reducibilidad, actividad y resistencia a la aglomeración de las fases activas durante la preparación del catalizador y durante la reacción.

La mayoría de las observaciones realizadas en la hidrogenación de dienos sobre catalizadores bimetálicos indican que la adición de un segundo metal a los catalizadores

convencionales de Pd produce una disminución leve en la actividad catalítica y un aumento en la selectividad hacia 1-BE.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT, Venezuela) a través del proyecto G-2005000437 por el apoyo financiero dado para la realización experimental de la investigación relacionada a este tema. Igualmente, F.J. Méndez personalmente agradece al FONACIT, a través del Programa Misión Ciencia, la concesión de una Beca para estudios doctorales.

REFERENCIAS

1. P.N. Rylander. "Hydrogenation methods", Academic Press Inc., Florida, 1985.
2. R.L. Augustine. "Heterogeneous catalysis in organic synthesis", Marcel Dekker, New York, 1995.
3. M. Consonni, R. Touroude, D.Yu. Murzin. Chem. Eng. Technol. 21 (1998) 605.
4. J.C. Guardado, M.E. Osuna-Sánchez, G.A. García, A. Cabrera-Hernández, "Química orgánica: nomenclatura, reacciones y aplicaciones", Dirección General de Escuela Preparatoria, Sinaloa, 2006.
5. I. Horiuti, M. Polanyi. Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 1164.
6. A. Farkas, L. Farkas. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 22.
7. G.H. Twigg, E.K. Rideal. Proc. Roy. Soc. A 171 (1939) 55.
8. G.H. Twigg. Disc. Faraday Soc. 8 (1950) 152.
9. M. Calvin. J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2230.
10. J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson. J. Chem. Soc. A (1966) 1711.
11. G. Wilkinson. "The long search for stable transition metal alkyls", recuperado de http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/wilkinson-lecture.pdf el 17/08/2012.
12. P. Sabatier, J.B. Senderens. Comptes Rendus 128 (1899) 1173.
13. P. Sabatier, J.B. Senderens. Ann. Chim. Phys. 4 (1905) 319.
14. P. Sabatier, J.B. Senderens. Ann. Chim. Phys. 4 (1905) 433.
15. P. Sabatier. "The method of direct hydrogenation by catalysis", recuperado de http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/sabatier-lecture.html el 31/10/2009.
16. E.F. Meyer, R.L. Burwell, Jr. J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2881.
17. G.C. Bond, J.J. Phillipson, P.B. Wells, J.M. Winterbottom. Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 1847.
18. G.C. Bond, P.B. Wells. Adv. Catal. 15 (1965) 91.
19. G.C. Bond, G. Webb, P.B. Wells, J.M. Winterbottom. J. Chem. Soc. (1965) 3218.
20. P.B. Wells, A.J. Bates. J. Chem. Soc. A (1968) 3064.
21. J.J. Phillipson, P.B. Wells, G.R. Wilson. J. Chem. Soc. A (1969) 1351.
22. A.J. Bates, Z.K. Leszczyński, J.J. Phillipson, P.B. Wells, G.R. Wilson. J. Chem. Soc. A (1970) 2435.
23. B. Didillon, J. Cosyns, C. Cameron, D. Uzio, P. Sarrazin, J.B. Boitiaux. Stud. Surf. Sci. Catal. 111 (1997) 447.
24. M.L. Derrien. Stud. Surf. Sci. Catal. 27 (1986) 613.
25. S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude. Appl. Catal. 36 (1988) 307.
26. J.G. Speight. "The chemistry and technology of petroleum", Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
27. J. Mengual-Cuquerellac. "Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas: cinética, desactivación y estabilización del catalizador", Tesis Doctoral en Ingeniería Química, Universitat de València, España, 2010.
28. T.T.P. Cheung, M.M. Johnson. US Patent 5,866,735 (1999).
29. F.O. Rice, K.F. Herzfeld. J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 284.
30. S.W. Benson, W.B. DeMore. Ann. Rev. Phys. Chem. 16 (1965) 397.
31. M.A. Muñecas-Vidal. Ing. Quim. 413 (2004) 77.
32. R.A. Dawe. "Modern petroleum technology", John Wiley & Sons, New York, 2000.
33. F.C. Whitmore. Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 94.
34. R.C. Hansford. Ind. Eng. Chem. 39 (1947) 839.

35. C.L. Thomas. *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2564.
36. K.A. Cumming, B.W. Wojciechowski. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
37. A. Corma, A.V. Orchillés. *Microp. Mesop. Mater.* 35-36 (2000) 21.
38. J. Planelles, J. Sánchez-Marín, F. Tomás, A. Corma. *J. Mol. Catal.* 32 (1985) 365.
39. J. Abbot, J.D. Head. *J. Catal.* 125 (1990) 187.
40. A. Corma, J. Planelles, F. Tomás. *J. Catal.* 94 (1985) 445.
41. C.J.A. Mota, P.M. Esteves, A. Ramirez-Solis, R. Hernández-Lamoneda. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 5193.
42. S.E. Tung, E.J. McIninch. *J. Catal.* 10 (1968) 166.
43. A. Borodzinski, A. Corma, B.W. Wojciechowski. *Can. J. Chem. Eng.* 58 (1980) 219.
44. A. Brait, A. Koopmans, H. Weinstabe, A. Ecker, K. Seshan, J.A. Lercher. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 873.
45. B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good. *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2573.
46. W.F. Pansing. *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 392.
47. O.A. Reutov, T.N. Shatkina. *Tetrahedron* 18 (1962) 237.
48. D.M. Brouwer, H. Hogeveen. *Prog. Phys. Org. Chem.* 9 (1972) 179.
49. P.A. Jacobs, J.A. Martens. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 58 (1991) 445.
50. P.B. Venuto, L.A. Hamilton, P.S. Landis. *J. Catal.* 5 (1966) 484.
51. A.P. Bolton. *J. Catal.* 22 (1971) 9.
52. B.W. Wojciechowski, A. Corma. "Catalytic cracking catalyst, chemistry and kinetics", Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
53. A. Corma, J.B. Montón, A.V. Orchillés. *Appl. Catal.* 23 (1986) 255.
54. P.V. Shertukde, G. Marcelin, G.A. Sill, W.K. Hall. *J. Catal.* 36 (1992) 446.
55. PEQUIVEN, "Petroquímica de Venezuela, S.A." Recuperado el 20/08/2012 de <http://www.pequiven.com/pqv/index.php>
56. C. Clementi, G. Oriani, F. Ancillotti, G. Pecci. *Hydrocarbon Processing* 59 (1979) 109.
57. E.E. Barberii. "El pozo ilustrado", Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo, Caracas, 1998.
58. G.C. Bond. "Metal-catalysed reactions of hydrocarbons", Springer Science and Business Media Inc., New York, 2005.
59. T. Ouchaib, J. Massardier, A. Renouprez. *J. Catal.* 119 (1989) 517.
60. J.P. Boitiaux, J. Cosyns, E. Robert. *Appl. Catal.* 35 (1987) 193.
61. M.G. Riley. "The selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of *n*-butenes over supported palladium catalysts", PhD Thesis, Rice University, United States, 1989.
62. J.A. Alves, S.P. Bressa, O.M. Martínez, G.F. Barreto. *Chem. Eng. J.* 99 (2004) 45.
63. M.L. Derrien, C. Bronner, J. Cosyns, G. Leger. *Hydrocarbon Processing* 58 (1979) 175.
64. P.B. Wells. "Selectivity in metal-catalysed hydrogenation" in *Surface Chemistry and Catalysis: A.F. Carley, P.R. Davis, G.J. Hutchings, M.S. Spencer (Editores), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.*
65. R.B. Moyes, P.B. Wells, J. Grant, N.Y. Salman. *Appl. Catal. A: Gen.* 229 (2002) 251.
66. Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 185.
67. S.P. Bressa, J.A. Alves, N.J. Mariani, O.M. Martínez, G.F. Barreto. *Chem. Eng. J.* 92 (2003) 41.
68. M. George, R.B. Moyes, D. Ramarac, P.B. Wells. *J. Catal.* 52 (1978) 486.
69. J. Anderson, S.H. McAllister, E.L. Derr, W.H. Peterson. *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 2295.
70. E.J. Hoffman, E.W. Lewis, E.F. Wadley. *Pet. Ref.* 36 (1957) 179.
71. J.P. Boitiaux, J. Cosyns, M. Derrien, G. Léger. *Hydrocarbon Processing* 64 (1985) 51.
72. G.C. Bond. "Catalysis by metals", Academic Press, Inc., New York, 1962.
73. M.L. Derrien, J.W. Andrews, P. Bonnifay, J. Leonard. *Chem. Eng. Prog.* 70 (1974) 74.
74. A.E. Eleazar, R.N. Heck, M.P. Witt. *Hydrocarbon Processing* 58 (1979) 112.
75. B.K. Furlong, J.W. Hightower, T.Y.L. Chan, A. Sárkány, L. Guzzi. *Appl. Catal. A: Gen.* 117 (1994) 41.
76. A. Sárkány, Z. Zsoldos, Gy. Stefler, J.W. Hightower, L. Guzzi. *J. Catal.* 157 (1995) 179.
77. R. Ohnishi, H. Suzuki, M. Ichikawa. *Catal. Lett.* 33 (1995) 341.
78. H. Miura. *Catal. Today* 28 (1996) 215.
79. E.M. Crabb, R. Marshall. *Appl. Catal. A: Gen.* 217 (2001) 41.
80. H. Miura, M. Terasaka, K. Oki, T. Matsuda. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993) 2379.

81. A. Sárkány. *Appl. Catal. A : Gen.* 165 (1997) 87.
82. A. Sárkány. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 111.
83. T. Redjala, H. Remita, G. Apostolescu, M. Mostafavi, C. Thomazeau, D. Uzio. *Oil Gas Sci. Techn.* 61 (2006) 789.
84. A. Hugon, L. Delannoy, J.M. Krafft, C. Louis. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10823.
85. S.H. Choi, J.S. Lee. *J. Catal.* 193 (2000) 176.
86. S. Verdier, B. Didillon, S. Morin, J.C. Jumas, J. Oliver-Fourcade, D. Uzio. *J. Catal.* 218 (2003) 280.
87. S. Verdier, B. Didillon, S. Morin, D. Uzio. *J. Catal.*, 218 (2003) 288.
88. K. Pattamakomsan, E. Ehret, F. Morfin, P. Gélín, Y. Jugnet, S. Prakash, J.C. Bertolini, J. Panpranot, F.J.C.S. Aires. *Catal. Today* 164 (2011) 28.
89. J. Goetz, M.A. Volpe, C.E. Gigola, R. Touroude. *J. Catal.* 199 (2001) 338.
90. K. Pattamakomsan, K. Suriye, S. Dokjampa, N. Mongkolsiri, P. Prasertthdam, J. Panpranot. *Catal. Commun.* 11 (2010) 311.
91. J. Goetz, M.A. Volpe, A.M. Sica, C.E. Gigola, R. Touroude. *J. Catal.* 167 (1997) 314.
92. J. Goetz, M.A. Volpe, R. Touroude. *J. Catal.* 164 (1996) 369.
93. R. Galiasso-Tailleur, J. Hernandez, A. Rojas. *Fuel* 87 (2008) 3694.
94. R. Galiasso-Tailleur, J. Ravigli-Nascar. *App. Catal. A: Gen.* 439-440 (2012) 125.