

# HIDROGENACIÓN SELECTIVA EN FASE LIQUIDA DE 1-HEPTINO SOBRE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

## LIQUID-PHASE SELECTIVE HYDROGENATION OF 1-HEPTYNE OVER Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. EFFECT OF THE REACTION TEMPERATURE

María J. Maccarrone<sup>1</sup>, Cecilia Lederhos<sup>1</sup>, Juan Badano<sup>1</sup>, Mónica E. Quiroga<sup>1,2,\*</sup> y Juan C. Yori<sup>1,2</sup>

(1) Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET),  
Santiago del Estero 2654, (S3000AOJ) Santa Fe - Argentina

(2) Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829,  
(S3000AOJ) Santa Fe - Argentina

\*autor de contacto (e-mail: mquiroga@fiq.unl.edu.ar)

### RESUMEN

En este trabajo fue evaluado el efecto de la temperatura de reacción en la hidrogenación selectiva de 1-heptino a 1-hepteno usando un catalizador de níquel soportado sobre  $\gamma$ -alúmina. Fueron estudiadas diferentes temperaturas operacionales (273, 303 y 323 K), obteniéndose mayor conversión total del reactivo a la mayor temperatura, con una selectividad próxima al 90%. El catalizador de níquel preparado puede considerarse como una alternativa más económica a nivel industrial frente a los ya conocidos catalizadores de paladio, no sólo debido al bajo costo del metal sino también debido a su bajo contenido metálico (3,6% en masa). El catalizador fue caracterizado por Difracción de Rayos X, Reducción a Temperatura Programada y Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X. Estas indicaron la presencia de óxido de níquel a nivel másico con fuertes interacciones con el soporte y la existencia de especies electro-deficientes de níquel a nivel superficial quienes serían las especies activas durante la hidrogenación del alquino terminal.

### ABSTRACT

In this work, it was studied the effect of reaction temperature during selective hydrogenation of 1-heptyne to 1-heptene. Supported nickel on  $\gamma$ -alumina was used as catalyst. Different operation temperatures (273, 303 and 323 K) were evaluated and the best behavior was found at the higher reaction temperature, showing high selectivity (c.a. 90 %). The prepared nickel catalyst can be seen as a cheaper alternative to industrial level compared to known palladium catalysts, not only due to the lower cost of metal, but also because of its small metal loading (3,6 % mass). The catalyst was characterized by X-Ray Diffraction, Temperature Programmed Reduction and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. These different techniques indicated the presence of nickel oxide with support strong interactions at bulk level, and the presence of electron-deficient species of nickel at surface level, which were the active species during the hydrogenation of the terminal alkyne.

Palabras clave: semi-hidrogenación; heptino; catalizador monometálico; níquel

Keywords: semi-hydrogenation; heptyne; monometallic catalyst; nickel

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha estudiado ampliamente la hidrogenación parcial de acetileno utilizando catalizadores homogéneos y heterogéneos debido a su interés académico e industrial (Azizi et al., 2008; Chinayon et al., 2008; Domínguez-Domínguez et al., 2008). La transformación del alquino al correspondiente alqueno es posible debido a que el alquino se encuentra más fuertemente enlazado a los sitios activos del catalizador compitiendo así con el alqueno, limitando su readsorción y desplazándolo. Los productos obtenidos a partir de este tipo de reacciones son de interés en la síntesis de compuestos biológicamente activos además de ser una herramienta importante para numerosas reacciones en química fina (Ulan et al., 1987; L'Argentièrre et al., 2003).

El paladio es uno de los catalizadores de hidrogenación más importantes utilizados en la industria y fundamentalmente investigado por poseer las mejores propiedades catalíticas en las reacciones de semi-hidrogenación de alquinos (Kenedy et al., 2004; Domínguez-Domínguez et al., 2008; Komhoma et al., 2008; Weerachawanasak et al., 2009). El típico catalizador comercial usado desde 1952 para la hidrogenación selectiva de alquinos es el catalizador de Lindlar, que contiene paladio envenenado con plomo ( $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , 5% Pd modificado con  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ) (Lindlar y Dubuis, 1966). Sin embargo, la tendencia en la actualidad es la búsqueda de catalizadores más económicos que el paladio, con los que se obtengan conversiones y selectividades comparables durante las reacciones de hidrogenación selectiva. En este sentido el uso de metales de bajo costo como el níquel presenta un gran interés industrial. La mayor parte de los estudios de semi-hidrogenación publicados incluye alquinos de cadena corta de hidrocarburos (Abelló et al., 2008; Alonso et al., 2006; Choi y Yoon, 1996; Huang et al., 2009; Komhoma et al., 2008; Sárkány et al., 2008; Weerachawanasak et al., 2009).

En un trabajo anterior del grupo se estudió la influencia del agregado de Ni a catalizadores de baja carga de Pd soportado sobre alúmina, encontrando que el bimetálico PdNi(1%) resultó ser más selectivo que el catalizador de Lindlar y más activo que el catalizador monometálico de Pd (Lederhos et al., 2010). Se ha encontrado también que la temperatura de reacción juega un rol importante en el comportamiento de catalizadores de paladio soportados sobre alúmina y carbón activado, durante la hidrogenación de 1-heptino (Lederhos et al., 2005). Una de las principales ventajas de la hidrogenación catalítica de alquinos es poder operar en condiciones moderadas de presión y temperatura. El control de la temperatura es crítico en el rango entre 293 a 313 K, debido a que a temperaturas menores a 293 K y mayores a 313 K debido a que a bajas temperaturas las conversiones son muy bajas y por encima de 313 K se produce la hidrogenación total de los compuestos acetilénicos (Nishimura, 2001).

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la temperatura de reacción en la semi-hidrogenación de 1-heptino para el catalizador de níquel soportado sobre  $\gamma$ -alúmina con el fin de evaluar su actividad catalítica como una alternativa más económica en comparación con los catalizadores de Pd.

## METODOLOGÍA

Como soporte se utilizó  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ketjen CK 300 previamente calcinada a 823 K ( $S_{\text{BET}}$ :  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Se preparó el catalizador de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando la técnica de impregnación por humedad incipiente con una solución ácida, pH=1 con HCl, de la sal del precursor metálico  $\text{NiCl}_2$  (Merck, CAS: 7718-54-9, pureza > 98%) en una concentración adecuada para tener una carga metálica del 4% másico de Ni. Luego de la impregnación el material se secó en estufa durante 24 h a 373 K y se calcinó en aire a 823 K por 3 h. Previo a la evaluación catalítica, el catalizador fue reducido en una corriente de hidrógeno a  $105 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  durante 1 h a 673 K. Inmediatamente después del pretratamiento de reducción, el catalizador fue evaluado catalíticamente.

La caracterización del catalizador se realizó mediante las técnicas de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-AES), Espectroscopía de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), Reducción a Temperatura Programada (RTP) y quimisorción de hidrógeno.

La concentración de Ni fue determinada por la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-AES) utilizando un equipo ICP OPTIMA 2100 Perkin Elmer. Las muestras fueron previamente digeridas utilizando ácido sulfúrico diluido y calor hasta disolución total del catalizador.

El estado electrónico de las especies superficiales así como sus relaciones atómicas se determinaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al, modelo XR-50 y un analizador hemiesférico SPECS, modelo PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Se realizó tratamiento de reducción *in situ* en la cámara de carga del instrumento en flujo de H<sub>2</sub>/Ar (5% v/v) durante 10 min a la temperatura a la cual fue pretratado el catalizador. Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a  $2 \times 10^{-8}$  mBar. Se realizó una cuidadosa deconvolución del espectro y se estimaron las áreas de los picos por cálculos de integración de cada pico y ajuste de los datos experimentales usando una combinación de funciones Lorentzian/Gaussian en proporción 30/70 %. Se tomó como energía de enlace de referencia la del pico 1s del C a 285,0 eV. Las determinaciones de las relaciones atómicas superficiales entre elementos se realizaron por comparación de las áreas debajo de los picos.

La Difracción de Rayos X (DRX) se realizó en un equipo Shimadzu XD-D1 con una radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) en el rango  $15 < 2\theta < 85^\circ$  a una velocidad de escaneo de  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . La preparación de la muestra consistió en moler y reducir los pellets de catalizador, luego se compactó el polvo sobre el portaobjeto y se colocó en la celda del equipo para comenzar con la adquisición de datos, adoptando así el procedimiento utilizado por otros investigadores (Cobo et al., 2008).

La reducibilidad de las especies superficiales y la quimisorción de hidrógeno mediante el método dinámico por pulsos se determinaron en un equipo Micromeritics AutoChem II equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para obtener el perfil de reducción la muestra se sometió a un pretratamiento durante 30 min a 673 K bajo una corriente de oxígeno, se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de argón y finalmente se realizó la determinación en corriente de H<sub>2</sub>/Ar (5% v/v) incrementando la temperatura hasta 1173 K a una velocidad calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Para la determinación de quimisorción de hidrógeno, 0,2 g de muestra se redujeron previamente *in situ* en una corriente de H<sub>2</sub>/Ar (5 % v/v) durante 1 h a la temperatura de pretratamiento seleccionada previo a su evaluación catalítica. La muestra fue desgasificada en una corriente de argón durante 2 h a 673 K, luego se enfrió a temperatura ambiente y se procedió a efectuar la quimisorción de hidrógeno a dicha temperatura mediante la inyección de pulsos de hidrógeno hasta saturación de la muestra.

La reacción de hidrogenación de 1-heptino se realizó en un reactor tipo tanque agitado discontinuo de acero inoxidable recubierto su interior con PTFE y equipado con agitador y acoplamiento magnético. La reacción se llevó a cabo a 150 kPa de presión de H<sub>2</sub>, 800 rpm, a diferentes temperaturas de reacción: 273, 303 y 323 K. Se utilizó como reactivo 75 mL de una solución de 1-heptino (Fluka, Cat. No. 51950) al 2% (v/v) en tolueno (Merck, Cat. No. TX0735-44). La masa de catalizador utilizada en cada experiencia fue de 0,3 g que se cargó en una canasta de PTFE montada sobre el eje del agitador. Reactivo y productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases utilizando un detector de Ionización de Llama (FID) y una columna capilar HP INNOWax de Polietilenglicol.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La concentración de níquel en el catalizador preparado determinada, mediante la técnica ICP, fue del 3,62 % másico.

En la Figura 1 se presenta el espectro del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido por espectroscopia de Rayos X (XPS). En ésta se puede observar que el catalizador monometálico de níquel presenta para el nivel 2p<sub>3/2</sub> de Ni, un pico con energía de enlace a 856,1 eV y que podría ser atribuido a la presencia de especies electro-deficientes de Ni<sup>2+</sup>,

asociada según la bibliografía disponible a especies de níquel interactuando fuertemente con la alúmina (NIST, 2007; Wagner et al., 1978; Castaño et al., 2007), sugiriendo algunos autores la presencia de especies del tipo  $\text{NiO} \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , con  $0 \leq x \leq 1$  (Salagre et al., 1996) formadas durante los pretratamientos térmicos.

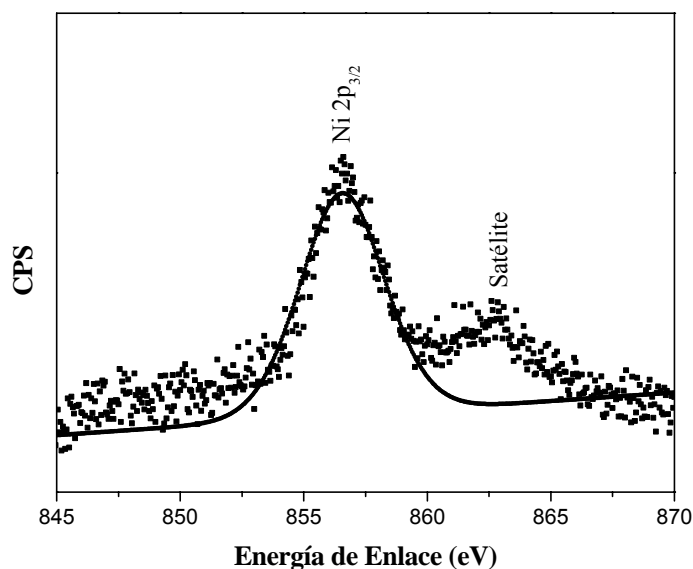


Fig. 1: Espectro obtenido por XPS para el nivel  $2p_{3/2}$  del níquel para la muestra reducida a 673 K.

En la Figura 1 se puede ver también el pico satélite de NiO a 862,6 eV (Salagre et al., 1996; Castaño et al., 2007). A partir de los resultados de XPS se obtuvieron las relaciones atómicas superficiales para el catalizador en estudio:  $\text{Ni}/\text{Al} = 0,00098$  y  $\text{Cl}/\text{Ni} = 0.67$ . Esto indica que sobre la superficie del catalizador se encuentran especies de cloro remanentes y que el mismo no ha podido ser eliminado completamente luego de los tratamientos de calcinación y reducción.

En la Figura 2 se presenta el difractograma obtenido para el catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en el cual solo es posible visualizar el espectro correspondiente a la alúmina que presentó tres picos de máxima intensidad a  $2\theta = 37,7^\circ$ ;  $46,0^\circ$  y  $67,0^\circ$  (Huang et al., 2008). Heracleous et al. (2005), reportaron que en catalizadores de níquel soportados sobre alúmina para comenzar a visualizar las líneas de difracción a  $2\theta = 43,3^\circ$ ;  $63,0^\circ$ ;  $75,5^\circ$  y  $79,5^\circ$  originarias del bulk de NiO, la carga de Níquel debe ser superior al 15% másico. Por otro lado, Salagre et al. (1996), observaron las líneas de difracción de baja intensidad del NiO en muestras de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con contenidos de Ni mayores al 26,6% másico. Es por eso que en nuestro catalizador debido a la baja carga de níquel podemos comprobar la ausencia de fase cristalina correspondiente al óxido de níquel.

En la Figura 3 se muestra el perfil de RTP del catalizador en estudio. Algunos autores (Hoffer et al., 2000; Kim et al., 2006; Juan-Juan et al., 2006) definen tres regiones diferentes para la reducción de los catalizadores de Ni soportados sobre alúmina basándose según el rango de temperatura aplicado: I) hasta 600 K se reducen óxidos de Ni con interacciones débiles o prácticamente nulas con el soporte (NiO bulk); II) entre 600 y 1000 K ocurre la reducción de óxidos de Ni que interactúan fuertemente con el soporte; y III) la región entre 1000 y 1273 K, se produce la reducción de aluminatos de níquel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . En la Figura 3 se observa un pico principal a 802 K que podría ser atribuido a la reducción de las partículas de NiO en contacto íntimo con la alúmina (Abelló et al., 2008; Hoffer et al., 2000; Li et al., 2006; Hou et al., 2003); un segundo pico de menor intensidad es observado a temperaturas mayores a 1000 K, lo cual es atribuido a aluminatos de níquel (Hoffer et al., 2000; Li et al., 2009). El espectro obtenido por RTP permitiría inferir que a la temperatura de reducción utilizada durante el pretratamiento del catalizador (673 K), existirán especies NiO con fuerte interacción con la alúmina. Estos resultados están de acuerdo a lo encontrado a nivel superficial por la técnica de XPS.

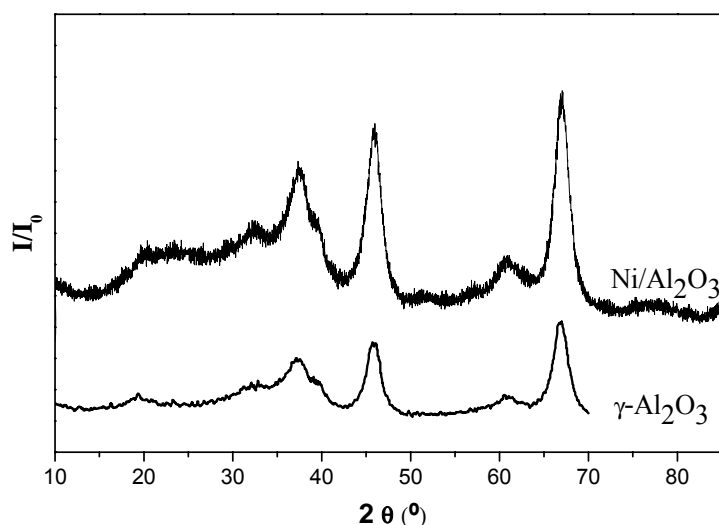


Fig. 2: Difractograma de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del soporte γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

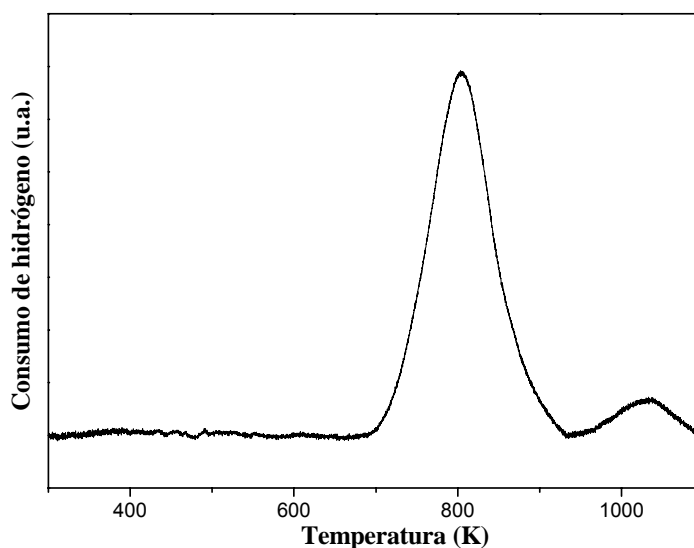


Fig. 3: Perfil de reducción a temperatura programada (RTP) para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los ensayos de quimisorción de hidrógeno no permitieron detectar consumo de hidrógeno por parte de la muestra analizada, estos resultados coinciden con los encontrados por otros autores para catalizadores monometálicos de níquel (L'Argentièrre et al., 1993).

En todas las experiencias catalíticas los únicos productos de reacción detectados por cromatografía gaseosa fueron 1-hepteno y n-heptano, no habiéndose detectado 2-hepteno o 3-hepteno. Las Figuras 4 y 5 muestran respectivamente los valores de Conversión Total de 1-hepteno y de Selectividad a 1-hepteno en función del tiempo a las distintas temperaturas de reacción analizadas: 273, 303 y 323 K. En dichas Figuras se observa una gran influencia de la conversión total de 1-hepteno con el incremento de la temperatura. Pudiendo observarse que a medida que se incrementa la temperatura de reacción se obtienen mayores valores de conversión total y selectividad al producto deseado. A los 60 min de reacción para la experiencia realizada a 323 K, se logra una conversión total del reactivo, con una selectividad a 1-hepteno cercana al 90 %, es por ello que los valores de

selectividad a 1-hepteno correspondiente a tiempos de reacción superiores a 60 min. se han omitido puesto que al haberse consumido todo el 1-hepteno carece de sentido hablar de selectividad a 1-hepteno. Por lo cual es posible concluir que la temperatura óptima a la cual el catalizador preparado resultó ser más activo fue de 323 K, a una presión de hidrógeno de 150 kPa.

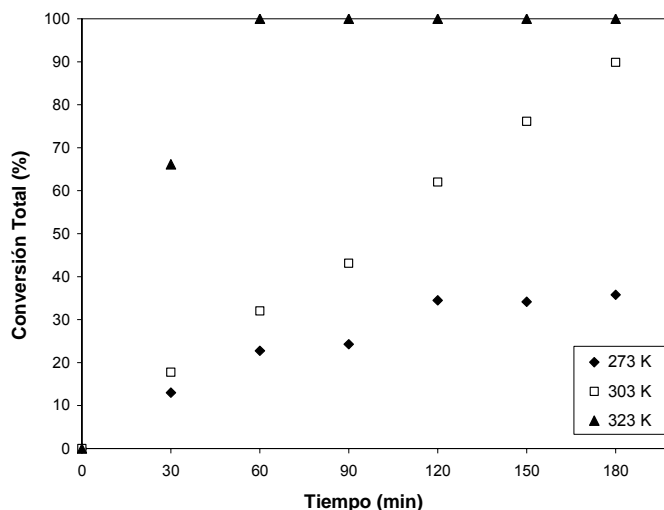


Fig. 4: Conversión total de 1-hepteno en función del tiempo a 273 K (◆), 303 K (□) y 323 K (▲). P<sub>H<sub>2</sub></sub>: 150 kPa

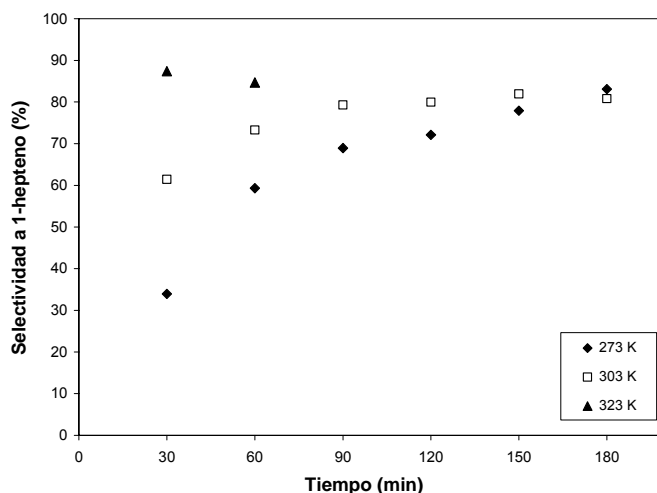


Fig. 5: Selectividad a 1-hepteno en función del tiempo a 273 K (◆), 303 K (□) y 323 K (▲). P<sub>H<sub>2</sub></sub>: 150 kPa

Los resultados obtenidos de actividad catalítica permiten plantear una expresión cinética tipo ley de potencia (modelo pseudo-homogéneo) con orden de reacción cero para el alquino y de orden 1 para el hidrógeno (Marshall et al., 2005), o modelo heterogéneo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) asumiendo adsorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie, y reacción irreversible de 1-hepteno controlante (Bennet et al., 2010). Esta última posibilidad conduce de manera indirecta a una expresión cinética de tipo pseudohomogénea luego de suponer que el hidrógeno no se adsorbe significativamente y que los valores de las constantes de adsorción del alquino y del alqueno son pequeños. La ecuación 1 presenta la expresión del balance de masa para el reactor discontinuo a presión constante de hidrógeno. Se considera aplicable la ley de Henry para la disolución del reactivo gaseoso (H<sub>2</sub>) en el seno del líquido.

$$C_{B0} \frac{dx_B}{d\theta_R} = K(C_B)^0 (C_{H_2})^1 = A.e^{(-E_a/RT)} \cdot K_{H(T)} \cdot P_{H_2} \quad (1)$$

Donde:  $C_{B0}$ : concentración inicial de 1-heptino;  $C_B$ : concentración de 1-heptino a tiempo  $t$ ;  $A$ : factor pre-exponencial;  $E_a$ : Energía de Activación;  $K_{H(T)}$ : constante de Henry;  $P_{H_2}$ : presión de  $H_2$  (constante);  $R$ : constante de los gases y  $T$ : temperatura de reacción.

Para verificar la consistencia termodinámica de los valores de la constante cinética  $K$  obtenidos a partir de las distintas temperaturas de reacción se graficó  $\ln K$  en función de  $1/T$  (Figura 6). Por regresión lineal de los datos graficados es posible obtener los valores de energía de activación y factor pre-exponencial para el catalizador en estudio:  $E_a = 25,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  y  $A = 1,22 \cdot 10^6$ .

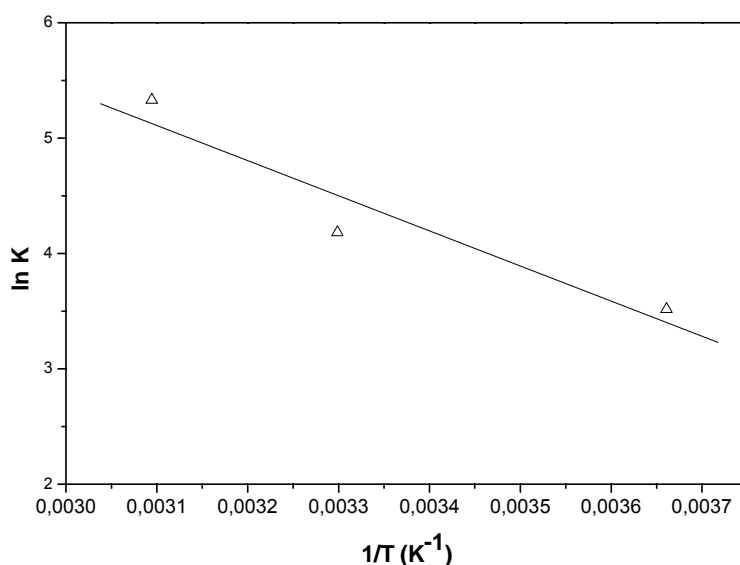


Fig. 6:  $\ln K$  en función de  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) para el cálculo de  $E_a$  del catalizador de Ni.

Las especies responsables de la actividad del catalizador preparado serían especies electro-deficientes de Ni interactuando fuertemente con la alúmina y que son formadas durante las etapas de pretratamiento del catalizador. Es sabido que los centros electro-deficientes de níquel son los que favorecen la quimisorción disociativa del hidrógeno (Li et al., 1999) por lo que la presencia de especies electro-deficientes de Ni serían las responsables de la activación del hidrógeno (Yoshida et al., 1984). Además ha sido reportado que en las reacciones de hidrogenación, una disminución de la densidad electrónica sobre el Ni favorece la fuerza de adsorción de los reactivos (Zhao et al., 2008). A bajas temperaturas se favorece la fuerza de adsorción de los reactivos, mientras que a altas temperaturas de reacción se ve favorecida la activación del hidrógeno. Dado que los resultados de evaluación catalítica con el catalizador preparado de  $Ni/Al_2O_3$  son óptimos a altas temperaturas esto indicaría que la etapa limitante de la reacción de hidrogenación del 1-heptino, es la activación del hidrógeno sobre los sitios activos de níquel electro-deficientes.

## CONCLUSIONES

Durante la reacción de hidrogenación selectiva de 1-heptino, un alquino de elevada masa molar, se observó un marcado efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad y selectividad a 1-hepteno del catalizador de níquel soportado sobre  $\gamma$ -alúmina (3,6% másico). El orden de actividad obtenido para el catalizador de níquel,

evaluado a las distintas temperaturas de reacción, fue el siguiente, T: 273 < 303 < 323 K. El catalizador preparado resultó ser más activo y selectivo a 323 K, obteniendo el 100 % de conversión total del reactivo a bajos tiempos de reacción (60 min), con lo cual se lo puede considerar como una alternativa más económica a nivel industrial que los bien conocidos catalizadores a base de paladio, para ser usado en reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos terminales.

Por DRX no pudo detectarse la presencia de fases cristalinas de óxido de níquel debido a la baja carga metálica, existiendo la presencia a nivel bulk del catalizador de especies de NiO con fuertes interacciones con la alúmina según lo detectado por RTP y XPS.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del CONICET, UNL y ANPCyT y la asistencia técnica de Carlos Mázzaro.

## REFERENCIAS

Abelló, S.; Verboekend, D.; Bridier, B.; Pérez-Ramírez, J. (2008); *Activated takovite catalysts for partial hydrogenation of ethyne, propyne, and propadiene*. Journal of Catalysis: 259, 85-95.

Alonso, F.; Osante, I.; Yus, M. (2006); *Highly Stereoselective Semihydrogenation of Alkynes Promoted by Nickel(0) Nanoparticles*. Advanced Synthesis & Catalysis: 348, 305-308.

Azizi, Y.; Petit, C.; Pitchon, V. (2008); *Formation of polymer-grade ethylene by selective hydrogenation of acetylene over Au/CeO<sub>2</sub> catalyst*. Journal of Catalysis: 256, 338-344.

Bennett, J.A.; Creamer, N.J.; Deplanche, K.; Macaskie, L.E.; Shannon, I.J.; Wood J. (2010); *Palladium supported on bacterial biomass as an over heterogeneous catalyst: A comparison of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and bio-Pd in the hydrogenation of 2-pentyne*. Chemical Engineering Science: 65, 282-290.

Castaño, P.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Arandes, J.M.; Bilbao J. (2007); *Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Fuel: 86, 2262-2274.

Chinayon, S.; Mekasuwandumrong, O.; Praserttham, P.; Panprano, J. (2008); *Selective hydrogenation of acetylene over Pd catalysts supported on nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Zn-modified  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Catalysis Communications: 9, 2297-2302.

Choi, J.; Yoon, N.M. (1996); *An excellent nickel boride catalyst for the cis-selective semihydrogenation of acetylenes*. Tetrahedron Letters: 37(7), 1057-1060.

Cobo, M.; Quintero, A.; Montes de Correa, C. (2008); *Liquid phase dioxin hydrodechlorination over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Catalysis Today: 133-135, 509-519.

Domínguez-Domínguez, S.; Berenguer-Murcia, Á.; Linares-Solano, Á.; Cazorla-Amorós, D. (2008); *Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of phenylacetylene*. Journal of Catalysis: 257(1), 87-95.

Heracleous, E.; Lee, A.F.; Wilson, K.; Lemonidou, A.A. (2005); *Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies*. Journal of Catalysis: 231, 159-171.

Hoffer, B.W.; van Langeveld, A.D.; Janssens, J.P.; Bonn e, R.L.C.; Lok, C.M.; Moulijn, J.A. (2000); *Stability of Highly Dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effects of Pretreatment*. Journal of Catalysis: 192, 432-440.



Hou, Z.; Yokota, O.; Tanaka, T.; Yashima, T. (2003); *Characterization of Ca-promoted Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis A. General: 253, 381-387.

Huang, S.; Zhang, C.; He H. (2008); *Complete oxidation of o-xylene over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at low temperature*. Catalysis Today: 139, 15-23.

Huang, W.; Li, A.; Lobo, R.F.; Chen, J.G. (2009); *Effects of Zeolite Structures, Exchanged Cations, and Bimetallic Formulations on the Selective Hydrogenation of Acetylene Over Zeolite-Supported Catalysts*. Catalysis Letters: 130, 380-385.

Juan-Juan, J.; Román-Martínez, M.C.; Illán-Gómez, M.J. (2006); *Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane*. Applied Catalysis A. General: 301, 9-15.

Kenedy, D.R.; Webb, G.; Jackson, S.D.; Lennon, D. (2004); *Propyne hydrogenation over alumina-supported palladium and platinum catalysts*. Applied Catalysis A. General: 259, 109-120.

Kim, P.; Kim, H.; Joo, J.B.; Kim, W.; Song, I.K.; Yi, J. (2006); *Effect of nickel precursor on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane*. Journal of Molecular Catalysis A. Chemical: 256, 178-183.

Komhoma, S.; Mekasuwandumrong, O.; Prasertdam, P.; Panpranot, J. (2008); *Improvement of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance in selective acetylene hydrogenation using mixed phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support*. Catalysis Communication: 10, 86-91.

L'Argentièrre, P.C.; Quiroga, M.E.; Liprandi, D.A.; Cagnola, E.A.; Díaz-Auñón, J.A.; Román-Martínez, M.C.; C. Salinas-Martínez de Lecea, C. (2003); *Activated-carbon-heterogenized [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] for the selective hydrogenation of 1-heptyne*. Catalysis Letters: 87(1-2), 97-101.

L'Argentièrre, P.C.; Cañón, M.M.; Fígoli, N.S.; Ferrón, J. (1993); *AES and XPS Studies of the influence of Ni addition on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic activity and sulfur resistance*. Applied Surface Science: 68, 41-47.

Lederhos, C.R.; Badano, J.M.; Quiroga, M.E.; Coloma-Pascual, F.; L'Argentièrre, P.C. (2010); *Influence of Ni addition to low-loaded palladium catalyst on the selective hydrogenation of 1-heptyne*. Quimica Nova: 33(4), 816-820.

Lederhos, C.R.; L'Argentièrre, P.C.; Fígoli, N.S. (2005); *1-Heptyne Selective Hydrogenation over Pd Supported Catalysts*. Industrial and Engineering Chemistry Research and Development: 44, 1752-1756.

Li, H.; Li, H.X.; Dai, W.L.; Wang, W.J.; Fang, Z.G.; Deng, J.F. (1999); *XPS studies on surface electronic characteristics of Ni-B and Ni-P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties*. Applied Surface Science: 152, 25-34.

Li, G.; Hu, L.; Hill, J.M. (2006); *Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation*. Applied Catalysis A. General: 301, 16-24.

Li, F.; Yi, X.; Fang, W. (2009); *Effect of Organic Nickel Precursor on the Reduction Performance and Hydrogenation Activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. Catalysis Letters: 130, 335-340.

Lindlar, H.; Dubuis, R. (1966); *Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes*. Organic Synth.: 46, 89-92.

- Marshall, R.; Webb, G.; Jackson, S.D.; Lennon, D. (2005); *Propyne hydrogenation: characteristics of a carbon-supported palladium catalyst that exhibits a kinetic discontinuity effect*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical: 226, 227–230
- Nishimura, S. (2001); Hydrogenation of alkynes. En Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. Ed. John Wiley & Sons, Inc. Canadá. ISBN 0-471-39698-2, pp. 148-169.
- NIST (2007); X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Standard Reference Database 20, Versión 3.5 (Web Version: <http://srdata.nist.gov/xps>) National Institute of Standards and Technology, USA.
- Sárkány, A.; Geszti, O.; Sáfrán, G. (2008); *Preparation of Pdshell-Auore/SiO<sub>2</sub> catalyst and catalytic activity for acetylene hydrogenation*. Applied Catalysis A. General: 350, 157-163.
- Salagre, P.; Fierro, J.L.G.; Medina, F.; Sueiras J.E. (1996); *Characterization of nickel species on several  $\gamma$ -alumina supported nickel samples*. Journal Molecular Catalysis A. Chemical: 106, 125-134.
- Ulan, J.G.; Maier, W.F.; Smith, D.A. (1987); *Rational design of a heterogeneous Pd catalyst for the selective hydrogenation of alkynes*. Journal of Organic Chemistry: 52(14), 3132-3142.
- Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davis, R.D.; Moulder, J.F.; Muilenberg, G.E. (Ed.) (1978); Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Preirie, MN.
- Weerachawanasak, P.; Mekasuwandumrong, O.; Arai, M.; Fujita, S.-I.; Praserttham, P.; Panpranot, J. (2009); *Effect of strong metal-support interaction on the catalytic performance of Pd/TiO<sub>2</sub> in the liquid-phase semihydrogenation of phenylacetylene*. Journal of Molecular Catalysis: 262, 199-205.
- Yoshida, S.; Yamashita, H.; Funabiki, T.; Yonezawa, T. (1984); *Catalysis by amorphous metal alloys. Part 1.- Hydrogenation of olefins over amorphous Ni-P and Ni-B alloys*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions: 1(80), 1435-1446.
- Zhao, Z.-F.; Wu, Z.-J.; Zhou, L.-X.; Zhang, M.-H. ; Li, W.; Tao, K.-Y. (2008); *Synthesis of a nano-nickel catalyst modified by ruthenium for hydrogenation and hydrodechlorination*. Catalysis Communications: 9, 2191–2194.