

Nota Técnica: Actividad catalítica de los coimplejos $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$ en las reacciones de hidroformilación bifásica de oleofinas presentes en una nafta mediana

Victor Guanipa*, Leonela Arias, Marla Zuluaga, Nattassha Sciarrino, Zalied Escalona

Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.

Resumen.-

Los complejos hidrosolubles $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$ fueron sintetizados y evaluados como precursores catalíticos en las reacciones de hidroformilación bifásicas de las olefinas presentes en una nafta mediana de la Refinería El Palito, Venezuela, bajo las condiciones siguientes: 80°C, 850 psi de gas de síntesis (CO:H: 2 = 1:1), 760 rpm, y una relación sustrato/catalizador de 200/1, durante 72 h. La nafta mediana estudiada contenía 16,9 % de olefinas reactivas de C₇–C₁₆. Los productos fueron identificados por GC–MS, mostrando 41 % de aldehídos de C₉ con $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$ y 36 % de aldehídos de C₈ con $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$; representando cerca de un 19 y 32 % de conversión de las olefinas alimentadas, respectivamente. De los aldehídos obtenidos, el nonanal y el 2-metil-undecanal fueron los principales formados con un 41 y 44 % respectivamente cuando se empleaba $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$, al cabo de 72 h de reacción; y 24 y 28 % para cuando se utilizaba el $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$. Estos compuestos oxigenados son productos atractivos para ser usados como aditivos mejoradores en la formulación de gasolinas, al mismo tiempo que contribuyen en un menor impacto ambiental.

Palabras clave: Hidroformilación, Nafta mediana, Bifásica.

Technic Note: Catalytic activity of the complexes $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$ and $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$ in the biphasic hydroformylation reactions of oleofins in a refinery's medium naphtha cut

Abstract.-

The complexes $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$ and $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$ were synthesized and evaluated as catalytic precursors in the biphasic hydroformylation reactions of the olefins present in a medium naphtha cut from “El Palito” refinery in Venezuela, under the conditions: 80°C, 850 psi of syngas (CO:H₂ = 1:1), 760 rpm, and substrate/catalyst ratio of 200/1, 72 hours. The medium naphtha studied contained 16,9 % of C₇–C₁₆ reactive olefins. The products, characterized by GC-MS, showed 41 % of C₉ aldehydes with $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$ and 36 % of C₈ aldehydes with $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$; which represents about 19 and 32 % conversion from the fed olefins. The nonanal and 2-methyl-undecanal were the major form aldehydes with a 41 and 44 % respectively after 72 h of reaction for one and 24 and 28 % for second. This makes the products attractive to be used as oxygenated additives in the final gasoline formulation. Studies are underway to determine the environmental impact of the obtained aldehydes.

Keywords: Hydroformylation, Medium Naphtha, Biphasic.

Recibido: julio 2010
Aceptado: marzo 2011

1. INTRODUCCIÓN

Existe gran interés mejorar la calidad de las naftas medianas provenientes de una refinería, ya que éstas en primer lugar poseen una gran cantidad de compuestos azufrados [1], que dificultan su tratamiento para que sean aptas para incorporarlas como básicos en la formulación de gasolinas, además de la presencia de olefinas que lamentablemente son hidrogenadas en el proceso de hidrodesulfurización [2]. Este tratamiento es imperioso en virtud de las restricciones ambientales ya establecidas por la Unión Europea, donde exige en las formulaciones para este año 2009 un contenido mínimo de compuestos azufrados igual o menor incluso a 10 p.p.m. .

Una forma de mejorar la calidad de estas naftas medianas, puede ser hidroformilándolas para producir aldehídos [3] y generar una corriente de nafta mediana oxigenada con características antidetonantes superiores y de gran atractivo a la industria del refino. Los procesos bifásicos de hidroformilación a escala industrial hoy día, se limitan a hidroformilar corrientes puras de olefinas $C_{2=}$, $C_{3=}$ y $C_{4=}$; siendo el alqueno de mayor uso como materia prima el propileno [4]. Las naftas medianas lamentablemente poseen olefinas que van desde $C_{7=}$ hasta $C_{16=}$ y además con alto grado de impedimento estérico, dependiendo principalmente, de la corriente de alimentación a la Unidad de FCC, de las condiciones operacionales y de la tecnología utilizada en dicha planta. Sin embargo, se han sintetizado complejos organometálicos capaces de hidroformilar olefinas mayores a $C_{6=}$ [3] y [5] o con un grado de impedimento estérico moderado [6], [7], [8] y [9], que plantean un horizonte abierto.

De este modo, la posible conversión de estas olefinas a aldehídos mediante hidroformilación bifásica, reflejan un mejoramiento evidente de

estas corrientes y que contribuirían positivamente al aumento de valor agregado e incremento de las propiedades antidetonantes de los combustibles fósiles. Gracias a que la bondad principal de la catálisis bifásica es que facilita la separación de la fase catalítica acuosa de los productos por simple decantación, la simplicidad del proceso y sus condiciones moderadas de operación, hacen que se fortalezca el interés por el estudio de este tipo de reacciones empleando sistemas bifásicos.

Actualmente, la corriente olefínica mencionada anteriormente, es enviada a la unidad de mezcla para producir gasolinas, una vez hidrotratada (para darles mayor estabilidad química y disminuir el contenido de compuestos azufrados y nitrogenados) [12], lo cual no se aprovecha el potencial olefínico presente en dicha nafta mediana. En tal sentido, se pretende producir compuestos oxigenados que permitan mejorar la calidad de los combustibles, al incorporar en la formulación aldehídos, obtenidos mediante la hidroformilación de esta nafta proveniente de la Refinería El Palito, empleando los complejos hidrosolubles $[Rh(\mu-Pz)(CO)(TFFTS)]_2$ y $[Rh(\mu-Pz)(CO)(TFFMS)]_2$.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Procedimiento general

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

*Autor para correspondencia

Correo-e: victorjgq@hotmail.com (Victor Guanipa)

sistema acoplado GC/MS o un HP 5890/5971 usando una columna Quadrex PONA 10 % dimetil polysiloxano, 25 m, columna de 0.52 μm .

2.2. Síntesis de los complejos organometálicos

Para la síntesis de los ligandos hidrosolubles tris(m-sulfofenil)fosfina de sodio (TFFTS) y (m-sulfofenil)difosfina de sodio (TFFMS), se siguieron las metodologías propuestas por Kuntz [13] y por F. Joóy [14], y modificadas por P. Baricelli [15] y [16], respectivamente; las cuales consisten en la sulfonación de la trifenilfosfina. Para el complejo intermediario (acetilacetato)dicarbonilrodio (I) $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ se empleó la metodología propuesta por Varsavsky [17]. Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno utilizando la técnica estándar Schlenck.

2.3. Hidroformilación catalítica

Todas las reacciones catalíticas fueron evaluadas a presión constante en un autoclave de acero inoxidable (Parr), de alta presión de 100 mL, con agitación mecánica interna, con un reservorio de alta presión, una unidad de control de temperatura y una válvula para toma de muestra. Para cada catálisis, las corridas de hidroformilación fueron llevadas a cabo para las mezclas de olefinas presentes en la nafta mediana proveniente de la refinería El Palito [18], a objeto de comprobar la actividad de estos precursores catalíticos frente a un gran número de alquenos y aldehídos presentes y chequear la distribución de los productos. Las reacciones de hidroformilación fueron estudiadas en régimen continuo de alimentación de gas de síntesis, para lo cual se dispone de un tanque de almacenamiento de gas de síntesis y olefinas con sus líneas de interconexión respectivas [19].

2.4. Reacción hidroformilación bifásica

En un experimento típico, se colocan 0,1326 g del ligando TPPTS, 0,0573 g del complejo intermediario de Rh y 0,0158 g de pirazolato (o sus equivalentes para cuando se utiliza el ligando TFFMS), previamente disueltos en 20 mL de agua destilada. Posteriormente, se agrega una solución que contiene el sustrato (18 mL de nafta mediana) al reactor. Se purga 3 veces el

sistema. Seguidamente, se adiciona CO e H_2 a una relación $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$, dentro del reactor y quede presurizado hasta la presión de trabajo. Se fija la temperatura y velocidad de agitación deseada en el controlador. Se va retirando pequeñas porciones de mezcla, como muestras a analizar, a diferentes periodos de tiempo durante el avance de la reacción. Una vez transcurrido el tiempo de reacción (72 h para la mezcla de olefinas en la nafta mediana proveniente de la refinería El Palito), se separan las fases, procediendo al análisis de la fase orgánica por cromatografía de gases (GC) y espectroscopia de masa (MS), y el análisis de la fase acuosa por espectrofotometría de UV-Visible. El análisis de la fase orgánica se realiza a las 12, 24, 36, 48, 56 y 72 horas después de estabilizada la temperatura, así como antes de iniciar la reacción, para la estimación de la conversión. En este procedimiento, la presión en el reactor permanece invariable, gracias al régimen continuo de dosificación de gas de síntesis [19] y [20].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

Al estudiar los componentes principales de la nafta mediana proveniente de la Refinería El Palito (determinado por el Departamento de Cromatografía de la Refinería El Palito, 2008 [18]), se destaca que en esta nafta predominan las parafinas, las cuales forman parte de un porcentaje importante en la nafta, el 52,50 % de la composición volumétrica. Por otra parte, se encuentran las olefinas las cuales forman parte del 16,88 % de la nafta mediana, este porcentaje es relativamente pequeño en comparación con el de la nafta liviana, la cual típicamente se encuentra cerca del 33 % [20], por lo tanto se desea conocer como afecta la conversión y los productos obtenidos esta cantidad menor de olefinas, y si es capaz de hidroformilar, frente a un mayor contenido de compuestos azufrados, tal como lo muestra [18]. También se puede elucidar que el porcentaje restante corresponde a otros compuestos como parafinas, naftenos y

aromáticos, así la propia nafta sirve de solvente orgánico a las olefinas presentes en ella.

En el estudio de algunas propiedades de la nafta mediana proveniente de la unidad de FCC de la Refinería El Palito [18], se observa que la nafta mediana aquí estudiada presenta un alto contenido de azufre FRX (1564 ppm), lo cual no afectaría significativamente la actividad catalítica del complejo de acuerdo a observaciones en realizadas en otras investigaciones [20] y [21] sobre la evaluación catalítica de los complejos binucleares de rodio en reacciones de hidroformilación del 1-hexeno en presencia de compuestos azufrados, donde éste se comporta positivamente. En el caso del estudio de Rivera, S. [21] se demostró que el catalizador posee tolerancia a altas concentraciones de estos compuestos, en un rango de 100-2500 ppm. Por tanto, esto simplificaría la aplicación de la catálisis bifásica en la industria, al disminuir el nivel de rigurosidad de los procesos de pre-tratamiento de la corriente olefínica, lo que se traduce en una significativa reducción de costos.

En el trabajo de la Refinería El Palito [18] se observa que los rangos de destilación ASTM D-86 de la nafta mediana, data suministrada por el Departamento de Cromatografía de la Refinería El Palito, se tiene un rango de temperatura entre 250,2 y 401,8°F, característico de los puntos de ebullición de los hidrocarburos desde 8 a 11 átomos de carbono, con una mayor proporción de compuestos de 8 átomos de carbonos cuya temperatura normal de ebullición está alrededor de los 260°F.

En el estudio según el número de átomos de carbonos de las cadenas olefínicas presentes en la nafta mediana [10], se observa que sólo el 15,3% de las olefinas es de tipo lineal, lo cual indica que la mayor parte de las olefinas a hidroformilar poseen impedimento estérico sobre el doble enlace. Así como también que las olefinas más reactivas se encuentran en menor proporción. Por otra parte, se presenta la distribución de acuerdo a la cantidad de olefinas presentes, siendo la más predominantes las olefinas C₈, las cuales forman parte del 70,3% del contenido de olefinas de la nafta mediana. Posteriormente, las olefinas C₇ ocupan el 11,3% y las C₉ el 11,4%. Mientras

que en menor proporción se identificaron las olefinas C₁₁ hasta C₁₆ con un 4,6%. La solubilidad de dichas especies en agua es escasa por lo que se espera obtener una conversión global menor que en el caso de la hidroformilación de la nafta liviana [10].

Aghmiz [22] prueba que uno de los problemas más importantes al que se enfrenta la reacción de hidroformilación en sistemas acuosos, es la solubilidad de los sustratos en agua; para el caso de olefinas cortas, que tienen una cierta solubilidad, no es significativo obteniéndose conversiones altas de las mismas; sin embargo, en olefinas más largas, la escasa solubilidad y el impedimento asociado a una cadena hidrocarbonada muy larga, causan en ellas una baja conversión a sus aldehídos correspondientes, debido a que se dificulta su orientación efectiva en la interfase.

En resumen, el bajo contenido de olefinas aunado a la longitud de las cadenas de las mismas, hace que sea la hidroformilación de la nafta mediana sea más compleja por lo que representa un desafío para la catálisis bifásica.

Se aprecia en la distribución de los alquenos presentes en la nafta mediana proveniente de la Unidad de FCC de la Refinería El Palito [18] que el 0,5% de las olefinas presentes en la nafta mediana son cíclicas. Esto de una idea del impedimento estérico que existe sobre el doble enlace, debido a esto se ve afectada la reactividad de las olefinas.

El estudio de las principales componentes olefínicos presentes en la nafta mediana proveniente de la unidad de FCC de la Refinería El Palito [18] presenta el listado correspondiente a los principales componentes olefínicos de la nafta mediana proveniente de la Unidad de FCC de la refinería El Palito, allí se puede observar que la olefina en mayor proporción es el 2,5-dimetil-2-hexeno, con un porcentaje másico de 2,58%. En contra parte, el 1,3-dimetil-ciclohexeno se encuentra en menor porcentaje con un 0,06%. Además, hay una alta presencia de β -olefinas, las cuales pueden presentar baja reactividad en el medio de hidroformilación.

3.2. Hidroformilación de las olefinas presentes en la nafta mediana proveniente de una refinería

Se fija como condiciones de reacción para la hidroformilación de esta nafta, la mejor obtenida para los ensayos de hidroformilación con el 1-hexeno como olefina modelo según Sciarrino y Escalona, [11], las cuales son: presión de gas de síntesis, $P = 850$ psi (CO/H_2 : 1/1); temperatura de reacción, $T = 80^\circ\text{C}$; relación sustrato catalizador, $S/C = 200/1$ (moles de sustrato/mol de catalizador); tiempo de reacción: 72 horas; empleando como precursores catalíticos al $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})]_2$ y al $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})]_2$.

3.3. Conversión global

En el estudio del perfil de conversión global de las olefinas presentes en la nafta mediana. A medida que avanza la reacción, la conversión total aumenta hasta alcanzar un valor de 19 % aproximadamente para cuando se emplea el $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})]_2$ como precursor catalítico, un poco menor que la obtenida con $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})]_2$ 32 %, lo que era de esperarse, debido a que el ligando monosulfonado le aporta características surfactantes, que ayuda a aumentar la concentración del ente activo en la interfase, esto se debe a la cualidad fuertemente apolar de los sustratos presentes en la nafta. Al comparar estos resultados con los reportados por Guanipa y Baricelli [10] para una nafta liviana, resultan ser sumamente menores, lo que es lógico, debido a la presencia de olefinas muy estables (β -olefinas) y de cadenas largas (mayor proporción en la nafta mediana son las C_7 y C_8 ramificadas) en la nafta mediana, las cuales son moléculas más grandes y que se encuentran más impedidas, dificultando así la formación de sus aldehídos correspondientes. Por ello, apenas empleando el ligando principal TFFMS se logra obtener una conversión máxima de 32 %.

Este valor de conversión obtenido a pesar de ser bajo, se considera aceptable frente a otros procesos de conversión en una refinería, como el caso de la Unidad de Oxigenados [23], la cual alcanza cerca de un 23 % de conversión hacia

formación de los éteres. En virtud de la gran variedad de olefinas presentes en la nafta utilizada, su atractivo radica en una hidroformilación parcial, a fin de enriquecer la corriente, mejorando la calidad antidetonante de las gasolinas, reduciendo las cantidades agregadas de los tradicionales componentes mejoradores en la formulación (MTBE, TAME, Alquilate y BTX).

Otro de los factores que influyen en las bajas conversiones obtenidas, es que las olefinas presentes en esta nafta son de cadenas largas, las cuales son difíciles de hidroformilar por su baja afinidad con la fase acuosa y al impedimento estérico de poseer una cadena hidrocarbonada muy grande que obstaculiza su orientación efectiva en la interfase. Por esta razón, los mejores resultados se obtuvieron con el ligando principal TFFMS, que es más afín a la fase orgánica.

3.4. Distribución de productos

Cuando se emplea al $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})]_2$ como precursor catalítico, de las olefinas presentes en la nafta mediana [18], sólo se logran hidroformilar tres alquenos lineales.

En la distribución de sustratos y sus productos de hidroformilación, se observa que pesar de que el 1-octeno es una olefina de cadena larga se hidroformiló completamente al cabo de 22 horas, a causa de que presenta cierta reactividad al ser una α -olefina, obteniéndose el aldehído lineal como único producto debido a la orientación Markovnikov en la reacción.

En el caso del 1-undeceno que es una olefina muy larga, se logró convertir en un 80 % aproximadamente, en el producto ramificado 2-metil-undecanal, lo cual se atribuye a la alta reactividad del doble enlace en la posición α , bajo lo orientación anti-Markovnikov. En cambio, el 6-metil-1-octeno tuvo una conversión baja, cercana a 25 %, debido a que es una olefina ramificada, lo cual impide notablemente su orientación efectiva en la interfase para llevar a cabo la reacción, formándose el aldehído 7-metil-nonanal.

Al hidroformilar la nafta mediana, con las condiciones de operación antes descritas y utilizando el precursor catalítico $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})]_2$, se lograron identificar 5 productos, los cuales son

el 5,5-dimetil-hexanal, el 2-etil-hexanal, el nonanal, el 7-metil-nonanal y el 2-metil-undecanal.

En la distribución de sustratos y productos para la hidroformilación de la nafta mediana empleando $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})]_2$ como precursor catalítico, se tiene que a pesar de que el 2-hepteno es una β -olefina, ésta reaccionó rápido para formar al 2-etil-hexanal, más no completamente sino hasta llegar a un 11,8 % al cabo de 72 horas; comportamiento similar se obtuvo para el 1-undeceno que alcanzó una conversión de 82,5 %. Por su parte, el 2-etil-hexanal fue el primero en aparecer en mayor proporción con respecto a su sustrato, con una conversión de 81,2 % en apenas 12 horas de reacción, por lo tanto el catalizador tiene selectividad a la favorable producción del mismo.

Con respecto al 1-octeno y al 4,4-dimetil-1-penteno, éstos reaccionaron completamente a las 48 y 72 horas, respetivamente, ambas olefinas poseen su doble enlace en la primera posición, sin embargo el hecho de ser ramificado el 4,4-dimetil-1-penteno interfirió notoriamente para consumirse totalmente a diferencia del 1-octeno, que siendo una olefina de cadena más larga se convirtió más rápidamente, aseverando que la forma de las moléculas influyen sobre la orientación efectiva en la interfase.

Para el caso del 6-metil-1-octeno, es un alqueno de cadena muy larga y ramificado que le impide notoriamente hidroformilarse, en la cual alcanza 35,1 % de conversión para 72 horas de reacción.

Se puede observar en la distribución porcentual de aldehídos para la hidroformilación de la nafta mediana empleando $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFMS})]_2$ como precursor catalítico al cabo de 72 h de reacción, que el producto que se formó en mayor proporción es el 2-metil-undecanal, lo que indica que la olefina de la cual proviene (1-undeceno), se encuentra en mayor proporción y es reactiva en presencia del complejo binuclear de rodio.

Es evidente que la mayoría de las olefinas presentes en la nafta mediana quedaron sin reaccionar a causa de la baja reactividad de las mismas, lo cual se atribuye a que estos sustratos son ramificados, por lo que se considera el efecto estérico como primer factor de influencia y poseen

los dobles enlaces en posiciones internas de la cadena hidrocarbonada y la mayoría son β -olefinas que son más estables que las α -olefinas.

4. CONCLUSIONES

Se muestran evidencias que los complejos hidrosolubles $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPMS})]_2$ son activos para las reacciones de hidroformilación de las olefinas presentes en la nafta mediana proveniente de la refinería El Palito en medio bifásico, la cual presenta 1564 p.p.m. de compuestos azufrados. Las máximas conversiones globales alcanzadas fueron de 19 y 32 % de las olefinas alimentadas empleando ambos complejos como precursores catalíticos, respectivamente; a 850 psi, 80°C, S/C = 200/1 y 760 r.p.m. Estos productos oxigenados pueden ser utilizados como aditivos mejoradores de la calidad de las gasolinas, permitiendo nuevas formulaciones más amigables al ambiente y con el soporte de los beneficios de la catálisis bifásica.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a PDVSA – Refinería El Palito – Gerencia Técnica, por hacer posible la realización de este trabajo. Gracias a la Red CYTED Proyecto V-9, al C.I.Q. donde se realizó este trabajo y al CDCH-UC por su apoyo logístico.

Referencias

- [1] Alvarez, A., Ancheyta, J., *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 148–158.
- [2] Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R.M., Campos-Martin, J.M. y Fierro, J.L.G., *Applied Catal. A: General* 262 (2004) 155–166.
- [3] Marta Giménez-Pedros, Ali Aghmiz, Carmen Claver, Anna M. Masdeu-Bultó, Denis Sinou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 200 (2003) 157–163.
- [4] Cornils, B., Wiebus, E. Y. Water-soluble catalysts improve hydroformylation of olefins, *Hydrocarbon Process*, (1996) 678-690.
- [5] Baricelli, P.J., R. Santos, E. Lujano, A.J. Pardey, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 207 (2004) 83-89.
- [6] Baricelli, P.J., E. Lujano, M. Rodríguez, A. Fuentes, R.A. Sánchez-Delgado, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 187–191.

- [7] Baricelli, P.J., Segovia, K., Lujano, E., Madroño, M., López-Linares, F. y R. A. Sánchez-Delgado, J. of Mol. Catal. A: Chem. 252 (2006) 70–75.
- [8] Baricelli, P. J. y Ascanio, T., J. Mol. Catal. A: Chem., 278 (2007) 107–111.
- [9] Modroño, M., Guanipa, V. y Baricelli, P. J., 16th Inter. Symp. on Hom. Catal., Italy (2008) P67 y P68.
- [10] Guanipa, V. y Baricelli, P. J., Applied Catal. A: General, 358 (2009) 21-25.
- [11] Sciarrino, N. y Escalona, Z., Trab. Esp. de G., Esc. Ing. Quim., Universidad de Carabobo, (2009) 61-75.
- [12] Herbert, Javier, Victor Santes, Maria Teresa Cortez, René Zárate, Leonardo Díaz, Catalysis Today 107–108 (2005) 559–563
- [13] Kuntz, E. (1987). Chemtech. Homogeneous Catalysis in Water. 570-575.
- [14] Joó, F., J. Kovács, A. Kathó, A. Bényei, T. Decuir, D. Darensbourg, Inorg. Synth. 32 (1998) 1–8.
- [15] Baricelli, P. J., López J., Lujano E., López Linares F., J. of Mol. Catal. A: Chem., 3575 (2002) 1-7.
- [16] Baricelli, P. J., G. Morfes y Páez, D., J. Mol. Catal. A: Chem., 176 (2001) 1–10.
- [17] Varshavskii, Y. S. y Cherkasova, T. G., Russ. J. Inorg. Chem., 12 (1967) 899.
- [18] Reporte Técnico, Dpto. de Cromatografía, Refinería El Palito, Venezuela, 2008.
- [19] Guanipa, V. y Lujano, R. E., Revista Ing. UC, Vol. 13, N° 1, (2006) 15-25.
- [20] Lujano, E., Baricelli, P.J., Bruss, A., VI Congreso Venezolano de Química, Universidad de Margarita. CI8 (2004) 1264-1267.
- [21] Baricelli, P. J., López-Linares, F., Rivera, Sheyla, Melean, L. G., Guanipa, V., Rodríguez, P., Rodríguez, M. y M. Rosales, J. of Mol. Catal. A: Chem. 291 (2008) 12–16.
- [22] Aghmiz, Ali. Tesis Doctoral, Universidad Rovira I Virgili, Tarragona, España. (2002) 75-80.
- [23] Biasutto, Claudia, Rivero, Elsa, Trab. Esp. de G., Esc. Ing. Quim., Universidad de Carabobo, (1998) 12-32.