

HIDROGENACIÓN DE CROTONALDEHÍDO SOBRE CATALIZADORES Ir/TiO₂-SiO₂

CROTONALDEHYDE HYDROGENATION OVER Ir/TiO₂-SiO₂ CATALYSTS

HUGO ROJAS

Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia, hurojas@udec.cl

GLORIA BORDA

Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia, gborda@hotmail.com

JULIE MURCIA

Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia, juliejoseane@yahoo.es

PATRICIO REYES

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, preyes@udec.cl

NÉSTOR ROJAS

Facultad de Minas, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, nerojas@udec.cl

Recibido para revisar junio 11 de 2008, aceptado agosto 28 de 2008, versión final septiembre 3 de 2008

RESUMEN: Se estudió la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida, sobre catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂; este aldehído es altamente contaminante y proviene de fuentes tan diversas como humo de tabaco, gases de escape de motores de gasolina o diesel y humo de combustión de madera [1]. El objetivo principal de esta investigación fue la obtención del alcohol insaturado (crotil alcohol). A partir de los estudios realizados logró demostrarse que un aumento en el contenido de TiO₂, lo mismo que la reducción de los catalizadores a altas temperaturas favorece parámetros como selectividad hacia el producto de interés, actividad catalítica y en general se logró mejorar de manera notable los niveles de conversión. El comportamiento observado se atribuyó principalmente a la fuerte influencia del efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction), presente a altas temperaturas en óxidos parcialmente reducibles.

PALABRAS CLAVE: Crotonaldehído, hidrogenación catalítica, alcohol insaturado, soporte mixto.

ABSTRACT: Liquid phase crotonaldehyde hydrogenation over Ir/TiO₂-SiO₂ catalysts was studied; this aldehyde is highly pollutant comes from cigarette smoke, exhaust from gasoline and diesel engines and the burning of wood [1]. The main objective of this research was unsaturated alcohol (crotyl alcohol) obtention. This study showed that an increase in TiO₂ content and high temperature reduction in catalysts produce high selectivity to crotyl alcohol, high activity, and an increase in conversion levels. This behavior is due to SMSI (Strong Metal Support Interaction) effect, at high temperatures in partially reducible oxides.

KEYWORDS: Crotonaldehyde, catalytic hydrogenation, unsaturated alcohol, mixed support.

1. INTRODUCCIÓN

La hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados a alcoholes insaturados ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a que este es un paso de gran interés en la preparación de varios compuestos en química fina y adicionalmente los alcoholes insaturados tienen muchas aplicaciones en la industria farmacéutica, de sabores y fragancias [2-6]. La hidrogenación de crotonaldehído a crotil alcohol es de gran interés comercial específicamente para producción farmacéutica y de fragancias [2,3], esta reacción también es de interés científico pues, la obtención del butanal como aldehído saturado se encuentra favorecida termodinámicamente y cinéticamente, sobre la hidrogenación hacia el alcohol insaturado, debido a la gran susceptibilidad de hidrogenación del enlace C=C (578.8 kJ/mol) comparado con el C=O (705.8 kJ/mol) [4-6]. La reacción de hidrogenación, puede orientarse por diferentes rutas, como se muestra en la figura 1 [7].

La selectividad hacia el alcohol insaturado depende de varios factores como la estructura de los aldehídos, la naturaleza del catalizador, la presencia de aditivos y las condiciones de reacción [21]. La hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados se ha realizado usando catalizadores soportados en óxidos como Al_2O_3 [8,12] y SiO_2 [6,13,14], algunos estudios han demostrado que la selectividad hacia el alcohol insaturado se incrementa usando soportes con propiedades SMSI (Strong Metal Support Interaction), dentro de estas investigaciones hay valiosos aportes desarrollados por nuestro grupo de trabajo [6,10,12,14,15-19].

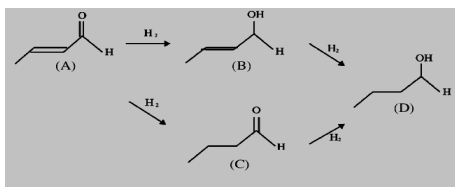


Figura 1. Hidrogenación del Crotonaldehído. (A) Crotonaldehído; (B) Crotil Alcohol; (C) Butiraldehído; (D) Butanol

Figure 1. Crotonaldehyde Hydrogenation A) Crotonaldehyde; (B) Crotyl alcohol; (C) Butyraldehyde; (D) Butanol

El mecanismo más aceptado para explicar el incremento en la selectividad hacia la formación del alcohol insaturado sobre catalizadores bajo un estado SMSI, es la activación del enlace C=O sobre sitios activos especiales creados por el soporte parcialmente reducido (TiO_x), cubierto por las partículas del metal activo [11].

También se ha estudiado la adición de un segundo metal, este puede disminuir la cantidad de metal noble contiguo dividiéndolo en pequeños conjuntos [5,24]; existen dos modelos que explican el incremento de la selectividad hacia el alcohol insaturado en este caso: El primero está basado en la formación de aleaciones metálicas que pueden inducir una gran densidad electrónica de metales nobles y puede obstaculizar la adsorción de enlace C=C, mientras promueve la interacción de los grupos C=O [5,22-25]. El segundo modelo está basado en la presencia de sitios ácidos de Lewis superficiales cercanos a las partículas metálicas que pueden interactuar con los pares electrónicos del oxígeno del carbonilo. [22-25].

La mayor parte de estudios realizados en este tema se orientan al incremento de la selectividad hacia el producto de interés, sin embargo el desarrollo de procesos de hidrogenación catalítica específicos puede reemplazar el uso de hidruros metálicos [22,23], lo que disminuye la contaminación ambiental y adicionalmente el uso de catalizadores minimiza el gasto de energía, logrando así contribuir de manera importante a la conservación ambiental. Son escasas las investigaciones de hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportado en TiO_2 (óxido de reconocidas propiedades SMSI) [21,22], y no se reporta información específica sobre catalizadores de Ir, soportado en óxidos mixtos, caso específico de este trabajo, donde se usaron catalizadores de Ir soportado en $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los catalizadores

Para las reacciones de hidrogenación de crotonaldehído se usaron catalizadores de Ir/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Los soportes mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (G) se prepararon por impregnación de sílice

comercial Syloid-266 (Grace Davidson), con una solución de isopropóxido de titanio en tolueno (1 mmol/g de sílice: 0,7990 g de TiO_2 , o 0,4740 g de Ti), bajo agitación continua y reflujo por 16 h, posteriormente los sólidos se secaron en vacío a 423 K. Este sólido se denominó G_1 . Una alícuota de este material se impregnó con una solución acuosa de H_2IrCl_6 (Aldrich) en proporción 1% de iridio en peso (Ir/G_1). El óxido mixto restante (G_1) fue enriquecido con isopropóxido de titanio, como se describió anteriormente para lograr un óxido mixto con el más alto contenido de TiO_2 , (tabla 1). Se repitió el mismo procedimiento para obtener óxidos mixtos con diferentes contenidos de TiO_2 , denominados G_2 , G_3 y G_4 , respectivamente y las correspondientes muestras Ir/Gi ($i=1,2,3,4$).

Los sólidos obtenidos se sometieron a secado a 343 K por 6 h y se calcinaron a 673 K por 4 h, bajo flujo de aire. Finalmente los catalizadores soportados se obtuvieron por reducción de las muestras Ir/Gi en flujo de H_2 por 2 h a 473 o 773 K, hasta obtener los catalizadores Ir/Gi LT (baja temperatura) y HT (alta temperatura), respectivamente.

Tabla 1. Contenido de TiO_2 en los catalizadores sintetizados Ir/ TiO_2 - SiO_2

Table 1. TiO_2 content for Ir/ TiO_2 - SiO_2 catalysts synthesized

Catalizador	% de TiO_2
Ir/ G_1 LT	7,3
Ir/ G_1 HT	7,3
Ir/ G_2 LT	13,6
Ir/ G_2 HT	13,6
Ir/ G_3 LT	19,2
Ir/ G_3 HT	19,2
Ir/ G_4 LT	24,0
Ir/ G_4 HT	24,0

2.2 Caracterización

La caracterización de los catalizadores se realizó utilizando las siguientes técnicas de análisis: Adsorción de N_2 a 77 K, Quimisorción de H_2 a 298 K, en un equipo Micromeritics ASAP 2010 y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en un microscopio Jeol JEM-1200 EXII.

2.3 Evaluación Catalítica

La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo en un reactor tipo batch, a 363 K y una presión de H_2 de 6.2 bar, con 50 mg de catalizador y 25 ml de una solución 0.1M de crotonaldehído en heptano y un tiempo de reacción de 7 h. El seguimiento de la reacción se realizó por Cromatografía de Gases en un equipo Varian 3400, usando He como gas de arrastre y una columna HP-Wax (30m x 0.53mm x 1.0 μm). Los productos de reacción se analizaron usando en sistema GC/MS (Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas. Varian 3800/Saturn 2000).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 2 muestra los resultados de caracterización para los catalizadores analizados, donde puede observarse que la relación H/Ir, en los catalizadores LT, es mayor en Ir/ G_1 , indicativo de que en este catalizador existe mayor cantidad de sitios hidrogenantes. Con respecto a los catalizadores HT, se esperaría una disminución de la relación H/Ir al aumentar la temperatura de reducción, sin embargo para los catalizadores de la serie Ir/ G_1 a Ir/ G_3 , el comportamiento es diferente, de lo que se deduce que el comportamiento de estos catalizadores no se encuentra influenciado notoriamente por el efecto SMSI. Por el contrario en el catalizador Ir/ G_4 HT, se observó una marcada disminución en el valor H/Ir (0.017), evidencia notoria del efecto SMSI que se presenta a temperaturas de reducción por encima de 773 K (HT), a lo que se suma el hecho de que este catalizador fue preparado con el contenido más alto de TiO_2 (24.0%), óxido de reconocidas propiedades SMSI.

La superficie específica disminuye ligeramente con el aumento en el contenido de TiO_2 , debido principalmente al cubrimiento de los poros de la sílice por la titania que a su vez presenta menor área superficial que SiO_2 . Los valores de superficie específica se encuentran muy cercanos en los catalizadores LT y HT, lo que indica que

la temperatura de reducción no tiene un efecto importante de sobre esta característica en los catalizadores analizados.

No se encontró un cambio significativo en los tamaños de partícula metálica determinados por TEM. Al comparar los catalizadores de las series HT y LT, se observa que la reducción a altas temperaturas causa la migración de especies del soporte parcialmente reducidas sobre la partícula metálica (conocida como el efecto SMSI previamente mencionado), pero este comportamiento no tiene efecto significativo sobre el tamaño de partícula del Ir porque solo algunas especies de TiO_x migran sobre los cristales de Ir originando sitios muy activos sin alterar el tamaño de partícula. La distribución de tamaño obtenida para los catalizadores Ir/G_i, es muy estrecha y el tamaño promedio de partícula se encontró cercano a 1,3 nm para la mayoría de los catalizadores. Lo anterior indica que en los catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂ existe una adecuada distribución del metal activo. Estos resultados pueden corroborarse con las micrografías obtenidas por TEM.

Tabla 2. Caracterización de catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂. Relación H/Ir, Superficie específica, Tamaño de partícula

Table 2. Ir/TiO₂-SiO₂ catalysts characterization. H/Ir Ratio, Specific surface and Metallic Particle size

Catalizador	H/Ir	S _{BET} , m ² g ⁻¹	d _{TEM} (nm)
Ir/G ₁ LT	0,390	283	1,2
Ir/G ₂ LT	0,250	273	1,4
Ir/G ₃ LT	0,260	271	1,3
Ir/G ₄ LT	0,270	254	1,3
Ir/G ₁ HT	0,026	280	1,3
Ir/G ₂ HT	0,043	273	1,4
Ir/G ₃ HT	0,086	261	1,3
Ir/G ₄ HT	0,017	253	1,3

En la figura 2 se muestran las micrografías en campo claro obtenidas por TEM para los catalizadores Ir/G₂ e Ir/G₃, donde puede observarse que las especies de iridio se encuentran dispersas homogéneamente sobre el soporte mixto, sin embargo se hace evidente el aumento en el contenido de titania demostrada en forma de aglomeraciones oscuras. Similares resultados se obtuvieron en los análisis TEM

para los demás catalizadores Ir/G analizados. Vale la pena resaltar que Jongsomjit, et.al reportan un comportamiento similar en algunos trabajos realizados con catalizadores de Co/TiO₂/SiO₂ [22].

Los resultados de evaluación catalítica (Tabla 3) permitieron observar de manera general que los catalizadores reducidos a alta temperatura presentan un mejor comportamiento, lo mismo que el aumento en el contenido de TiO₂, favorece de manera importante parámetros como conversión, actividad inicial y valores TOF.

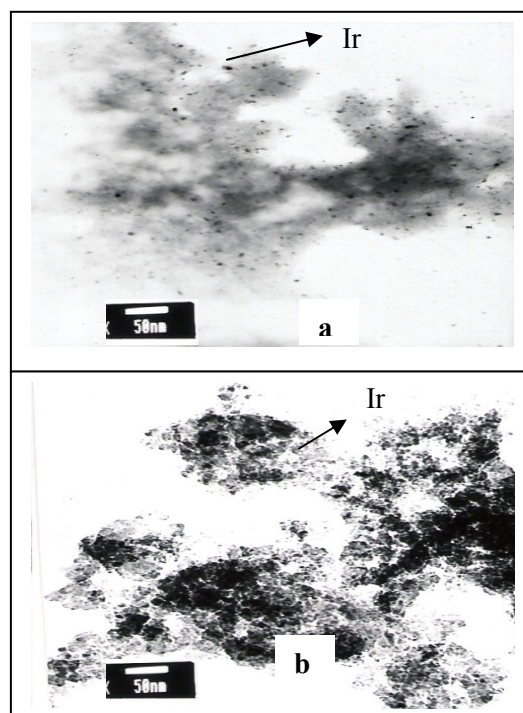


Figura 2. Micrografías de TEM, campo claro para catalizadores reducidos a alta temperatura. a. Ir/G₂; b. Ir/G₃

Figure 2. TEM Micrographs, field clear for catalysts reduced at high temperature. a. Ir/G₂; b. Ir/G₃

A bajas temperaturas de reducción (473 K), se logra la reducción total del metal como Ir metálico (Ir⁰). Estudios previos de TPR [26] realizados por nuestro grupo de investigación lo han confirmado. Es necesario garantizar que el metal este en estado metálico, porque de otra manera el tipo de sitios oxidados no permitiría que se lleve a cabo las reacciones de reducción y por consiguiente se vería afectada la actividad catalítica. Así en la serie LT, se observó el valor

de conversión más alto de 21.7%, para el catalizador Ir/G₁, comportamiento que puede atribuirse a la presencia de mayor cantidad de sitios hidrogenantes en este catalizador como lo evidencian los resultados obtenidos por quimisorción de H₂ (H/Ir).

Los catalizadores HT presentan mayor conversión que su contraparte LT, esto se explica en función del efecto SMSI, que favorece la conversión y la orientación de la molécula de crotonaldehído para la hidrogenación del doble enlace C=O, permitiendo así obtener una alta selectividad hacia el alcohol insaturado, en los catalizadores HT. Prueba de esto es que el catalizador Ir/G₄ HT, presenta los mejores resultados en conversión, actividad inicial y valores TOF siendo este el catalizador con mayor contenido de TiO₂, óxido parcialmente reducible con gran comportamiento SMSI. Pese a que el catalizador Ir/G₄ HT presenta una menor cantidad de sitios hidrogenantes (H/Ir=0.017), estos resultan mucho más activos, comparado con los demás catalizadores Ir/G analizados.

Tabla 3. Evaluación de la actividad catalítica. Conversión a 1 h de reacción, Actividad Inicial y Turn Over Frequency (TOF)

Table 3. Catalytic Evaluation. Conversion at 1 h of reaction, Initial Activity and Turn Over Frequency (TOF)

Catalizador	Conversión %	Actividad Inicial (μmols ⁻¹ g ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)
Ir/G ₁ LT	21.7	24.0	1.18
Ir/G ₂ LT	18.0	26.2	2.02
Ir/G ₃ LT	18.2	20.3	1.50
Ir/G ₄ LT	17.6	20.0	1.04
Ir/G ₁ HT	34.0	27.0	20.0
Ir/G ₂ HT	36.4	37.6	17.0
Ir/G ₃ HT	44.1	45.0	10.01
Ir/G ₄ HT	52.4	58.3	66.0

Es así como el catalizador Ir/G₄ HT, presenta la mejor actividad catalítica durante las primeras horas de reacción, y el mayor número de moléculas transformadas por sitio activo (TOF=66.0 s⁻¹), lo que se relaciona estrechamente con el comportamiento SMSI, previamente explicado.

Es de notar que en los catalizadores LT, la actividad inicial no cambia significativamente. La actividad inicial y los valores TOF tienden a disminuir con el aumento en el contenido de titania, en estos catalizadores, comportamiento que se atribuye al cubrimiento del iridio por el soporte mixto. De igual manera en estos catalizadores podrían presentarse orientaciones preferenciales del Ir, influenciadas por el cubrimiento antes mencionado.

Todos los catalizadores analizados presentan un 100% de selectividad hacia el producto de interés (Crotil alcohol), como se observa en el cromatograma de la figura 3, donde se observa el progreso de la reacción con la disminución de reactivo y el aumento en la producción del alcohol insaturado.

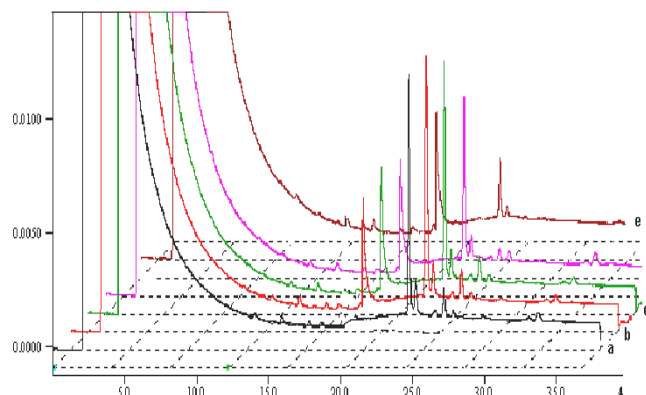


Figura 3. Cromatograma de la hidrogenación de crotonaldehído, Catalizador G₄ HT (a. t=0; b. t=30min; c. t=3h; d. t=5h y e. t=7h)

Figure 3. Chromatogram of Crotonaldehyde hydrogenation, G₄ HT catalyst (a. t=0; b. t=30min; c. t=3h; d. t=5h and e. t=7h)

Por espectrometría de masas (GC/MS), logró establecerse que el principal producto de hidrogenación fue el alcohol insaturado, crotil alcohol. En la Figura 4 se observa el espectro de masas característico de este compuesto. De igual

manera en la figura 5 se muestra de manera general el esquema de fragmentación posible para el producto formado.

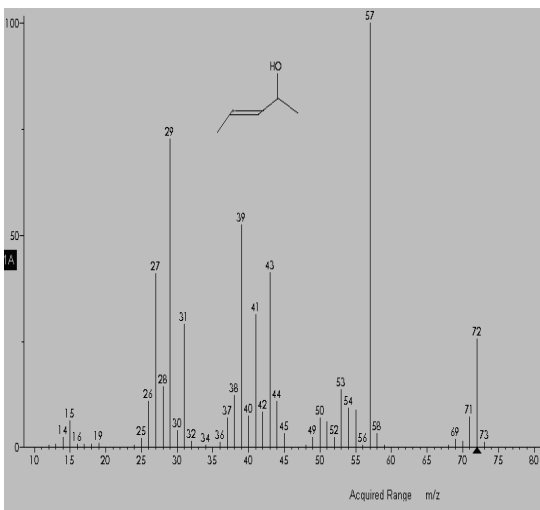


Figura 4. Espectro de masas Crotil alcohol.
Catalizador Ir/G₄ HT

Figure 4. Crotyl alcohol Mass Spectrum. Ir/G₄ HT catalyst

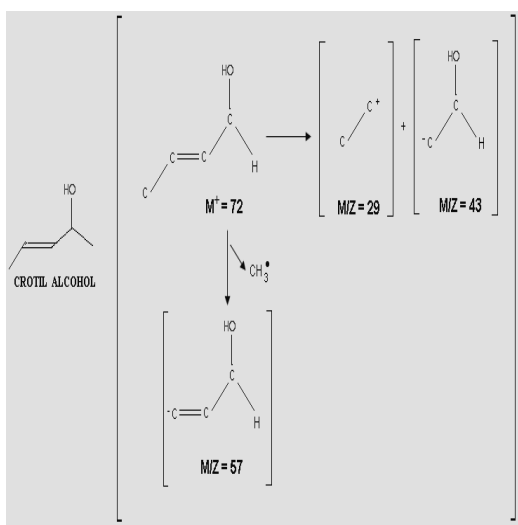


Figura 5. Esquema de fragmentación para el crotil alcohol obtenido por hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores Ir/TiO₂/SiO₂

Figure 5. Scheme for the crotyl alcohol fragmentation obtained by crotonaldehyde hydrogenation over Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts

Las figuras 6 y 7, por su parte muestran con claridad la evolución de la conversión a lo largo del tiempo de reacción, donde se evidencia que los catalizadores reducidos a baja temperatura

presentan menores niveles de conversión que su contraparte HT, lo que se atribuye de igual manera al efecto SMSI explicado previamente.

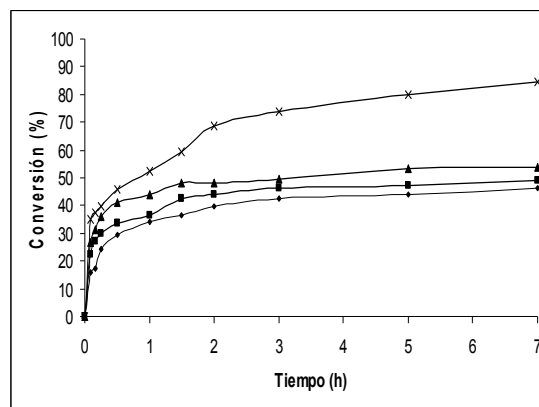


Figura 6. Conversión para catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂ reducidos a alta temperatura (♦ G₁; ▪ G₂; ▲ G₃; * G₄)

Figure 6. Catalytic conversion Ir/TiO₂-SiO₂ HTR catalysts. (♦ G₁; ▪ G₂; ▲ G₃; * G₄)

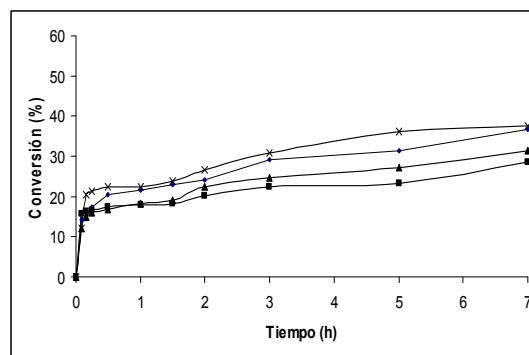


Figura 7. Conversión para catalizadores Ir/TiO₂-SiO₂ reducidos a baja temperatura (♦ G₁; ▪ G₂; ▲ G₃; * G₄)

Figure 7. Catalytic conversion Ir/TiO₂-SiO₂ LTR catalysts (♦ G₁; ▪ G₂; ▲ G₃; * G₄)

4. CONCLUSIONES

Fue posible comprobar que los catalizadores de Ir colocados sobre un soporte mixto como el estudiado (TiO₂-SiO₂), resultan activos y selectivos en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído.

La alta temperatura de reducción y el porcentaje de TiO₂, favorece la presencia del efecto SMSI, en el catalizador Ir/G₄ HT.

El efecto SMSI resulta menos marcado en los catalizadores de la serie Ir/G₁ a Ir/G₃ HT estudiados.

El aumento en el contenido de TiO₂ y el uso de SiO₂ en el soporte mixto favorece la distribución homogénea del Ir permitiendo así un mejor comportamiento catalítico.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por el soporte financiero aportado al proyecto 2008: "Alternativas de Transformación Catalítica de Crotonaldehído en Compuestos No Contaminantes."

REFERENCIAS

- [1] BUFORD, H. En: Crotonaldehyde. Atlanta. 2002. pp.42.
- [2] GEBAUER, E., GRAMS, J., SZUBIAKIEWICZ, E., FARBOTKO, J., TOUROUDE, R. AND RYNKOWSKI, J. Pt/Ga₂O₃ catalysts selective hydrogenation of crotonaldehyde, *Jour. Catal.*, 30, 1–14, 2007.
- [3] PEI, Y., GUO, P., QIAO, M., LI, H., WEI, S., HE, H. AND FAN, K. The modification effect of Fe on amorphous CoB alloy catalyst for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde, *Jour. Catal.*, 248, 303–310, 2007.
- [4] BARTÓK, M., MOLNÁR, Á., PATAI, S. En: The Chemistry of Double-Bonded. Functional Groups. New York. Suppl. A3, Wiley.1997. chap. 16.
- [5] GALLEZOT, P., RICHARD, D. Characterization and selectivity in cinnamaldehyde hydrogenation of graphite-supported platinum catalysts prepared from a zero-valent platinum complex, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 40, 81, 1998.
- [6] PONEC, V. On the role of promoters in hydrogenations on metals; α,β -unsaturated aldehydes and ketones, *Appl. Catal. A*, 149, 27–48, 1997.
- [7] JEFFREY, C.S., CHENG, T. AND LAI, C. Boron nitride supported Pt/Fe catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde, *Appl. Catal. A: Gen.*, 314, 233–239, 2006.
- [8] KLUSON, P. AND CERVENY, L. Determination of the surface area of ruthenium catalysts by redox titration in liquid suspension with potentiometric indication, *Appl. Catal. A: Gen.*, 128, 33–40, 1995.
- [9] DA SILVA, A.B., JORDAO, E., MENDES, M. AND FOUILLOUX, P. Effect of metal-support interaction during selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on platinum based bimetallic catalysts., *Appl. Catal. A: Gen.*, 148, 253 – 264, 1997.
- [10] ARAI, M., OBATA, A., USUI, K., SHIRAI, M. AND NISHIYAMA, Y. Activity for liquid-phase hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes of supported platinum catalysts prepared through low-temperature reduction. *Appl. Catal. A: Gen.*, 146, 381 – 389, 1996.
- [11] VANNICE, M.A. AND SEN, B. Metal-support effects on the intramolecular selectivity of crotonaldehyde hydrogenation over platinum., *J. Catal.* 115, 65 – 78, 1989.
- [12] MARINELLI, T. B. L., NABUURS, S. AND PONEC, V. Activity and Selectivity in the Reactions of Substituted α,β -Unsaturated Aldehydes. *J. Catal.* 151, 431 – 438, 1995.
- [13] MARGITFALVI, J.L., TOMPOS, A., KOLOSOVA, I. AND VALYON J. Reaction Induced Selectivity Improvement in the Hydrogenation of Crotonaldehyde over Sn–Pt/SiO₂ catalysts. *J. Catal.* 174, 246 – 249, 1998.
- [14] DANDEKAR, A. AND VANNICE, M.A. Carbon-Supported Copper Catalysts: I. Characterization., *J. Catal.* 183, 131 – 154, 1999.

- [15] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G AND REYES P. Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂, Appl. Catal., 248, 59-65, 2003.
- [16] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G., GINA PECCHI AND REYES P. Liquid-phase hydrogenation of citral over Ir-supported catalysts., J. Mol. Catal. A: Chem. 179 293-299, 2002.
- [17] ROJAS, H., BORDA, G., MURCIA, J.J., FIERRO, J.L.G., REYES, P. AND OPORTUS, M. Hydrogenation of citral on Ir/SiO₂ catalysts. Effect of the addition of Nb₂O₅ on surface and catalytic properties. React. Kinetic. Catal. Lett., 92, 369 – 376, 2007.
- [18] ROJAS, H., BORDA, G., REYES, P., CASTAÑEDA, J. AND FIERRO, J.L.G. Synthesis, characterization and catalytic behavior of the Ir/Nb₂O₅/SiO₂ system in the citronellal hydrogenation. J.Chil.Chem.Soc., Vol. 53. No.2, 1393 – 1397, 2008.
- [19] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G AND REYES P. The solvent effect in the hydrogenation of citral over Ir and Ir-Fe/TiO₂ catalysts. J.Chil Chem. Soc., Vol.52, No.2, 1155-1159, 2007.
- [20] REYES, P., AGUIRRE, M.C., PECCHI, G. AND FIERRO, J.L.G. Crotonaldehyde hydrogenation on Ir supported catalysts. J. Mol. Catal. A: Chem., 164, 245–251, 2000.
- [21] REYES, P., AGUIRRE, M., MELIÁN-CABRERA, I., LÓPEZ, M., GRANADOS, M. AND FIERRO, J. L. G. Crotonaldehyde Hydrogenation on Rh/TiO₂ catalysts. In situ DRIFTS studies. Bol. Soc. Chil. Quím., 47, 4, 2002.
- [22] JONGSOMJIT, B., WONGSALEE. T. AND PRASERTHDAM P. Catalytic behaviors of mixed TiO₂-SiO₂ supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation. Mat. Chem.& Phys., 2005.
- [23] GEBAUER-HENKE, A., GRAMS, A., SZUBIAKIEWICZ, A., FARBOTKO, A., TOUROUDE, B. AND RYNKOWSKI A. Pt/Ga₂O₃ catalysts of selective hydrogenation of crotonaldehyde. Jour. Catal., 0, 1–14, 2007.
- [24] GALVAGNO, S., DONATO, G., NE'RI, R., PIETROPAOLO, G. AND CAPANNELLI, J. Mol. Catal., 78, 227, 1993.
- [25] CLAUSS, P. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds Topics Catal., 5, 51, 1998.
- [26] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G AND REYES P. Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO₂ catalysts. J. Mol. Catal.A:Chem, 203, 203 – 211, 2003.