

Efecto de la interacción fuerte metal-soporte por el uso de diferentes soportes para la reacción de hidrogenación de citronelal en sistemas Ir/Nb₂O₅ e Ir/Nb₂O₅/SiO₂

The Strong Metal Support Interaction's Effect, Due to the Use of the Different Supports, to Achieve the Citronellal Hydrogenation Reaction in the Ir/Nb₂O₅ e Ir/Nb₂O₅/SiO₂ Systems

Hugo Alfonso Rojas-Sarmiento*, Efrén de Jesús Muñoz-Prieto**,
Myriam Pasachoa-Silva***, Carlos Andrés Palacios-Avila***
César Armando Ortiz-Otálora****

Grupo de Catálisis (GC-UPTC). Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias,
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja - Colombia.

Resumen

En este estudio se presentan resultados de hidrogenación de citronelal (*3,7-dimetil-6-octen-1-ol*) para la obtención de citronelol (*3,7-dimetil-6-octen-1-ol*), con el uso de catalizadores de iridio preparados por los métodos de impregnación sobre Nb₂O₅ y de anclaje de Ir sobre los soportes mixtos Nb₂O₅/SiO₂. Todos los catalizadores se sometieron a alta (HTR: 773K) y baja (LTR: 473K) temperatura de reducción. La evaluación catalítica se realizó a 363 K y 0,62 MPa en un reactor tipo batch; las reacciones se siguieron por cromatografía de gases.

Los resultados muestran que el catalizador Ir/Nb₂O₅/SiO₂ HTR mostró el mayor grado de conversión, comparado con el catalizador de Ir/Nb₂O₅/SiO₂ LTR y con los catalizadores de Ir/Nb₂O₅, tanto HTR como LTR. En cuanto a la

* Director del grupo de investigación. Correo e.: hurojas@udec.cl. hrojas@tunja.uptc.edu.co

** Docente, investigador.

*** Estudiantes pregrado, Semilleros de Investigación.

**** Director Grupo Superficies Electroquímica y Corrosión GSEC – UPTC



selectividad, el catalizador de Ir/Nb₂O₅/HTR mostró mejores resultados comparado con los demás. Se puede observar que los productos obtenidos son los esperados en la hidrogenación del citronelal, demostrándose una alta selectividad debido al efecto SMSI.

Los catalizadores se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), para determinar las fases presentes. La presencia de iridio no se evidencia, debido a la sensibilidad de la técnica, ya que la concentración del metal es del 1%, quimisorción selectiva de hidrógeno para determinar el grado de dispersión de los catalizadores sobre el soporte, encontrándose que el catalizador que presentó mayor grado de dispersión fue Ir/Nb₂O₅/HTR, y fisiorción de nitrógeno para conocer la superficie específica. Por medio de esta técnica se observó que el catalizador que presenta mayor área específica fue el de Ir/Nb₂O₅/SiO₂/HTR. La actividad de los catalizadores se explica por la relación con los resultados de la caracterización.

Palabras clave

Catalizador, Niobia, Citronelal, Citronelol, Hidrogenación, Selectividad, Iridio, Sílice.

Abstract

This study presents the citronellal hydrogenation on the Ir/Nb₂O₅/SiO₂ and the Ir/Nb₂O₅ catalysts to obtain citronellol (3,7-dimethyl-6-octen-1-ol). The Ir/Nb₂O₅ catalyst was prepared by the impregnation method and the Ir/Nb₂O₅/SiO₂ catalyst by the anchoring method. These catalysts were subject to the (HTR: 773K) and the (LTR: 473K) reduction temperature. The catalytic evaluation was carried out at 363K and 0,62MPa in a batch reactor. The reactions were followed by gas chromatography.

The Ir/Nb₂O₅/SiO₂ HTR catalyst displayed a higher conversion grade, compared with the others catalysts. In regards to the selectivity effect, the citronellol catalyst Ir/Nb₂O₅/HTR showed the better results, due to the presence of SMSI effect (Strong Metal Support Interaction).

The catalysts were characterized by DRX, hydrogen chemisorption and nitrogen physisorption; the presence of iridium (1% metal in catalysts) was not evidenced, due to this technique's sensibility. The Ir/Nb₂O₅ catalyst displayed a higher dispersion grade and the Ir/Nb₂O₅/SiO₂ catalyst showed a higher surface area. The catalysts activity is explained in relation with the characterization results.

Key words

Catalyst, Niobium, Citronellal, Citronellol, Hydrogenation, Selectivity Iridium, Silica.

1. Introducción

La importancia de la catálisis en la industria química se demuestra si se tiene en cuenta que con el empleo de catalizadores se obtienen el 75% de los productos químicos, y si se consideran los desarrollados últimamente, el porcentaje aumenta a más del 90%. Muchos compuestos intermedios orgánicos necesarios para la producción de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos, tintes, resinas y pigmentos solo pueden ser fabricados mediante procesos catalíticos (Guzmán J. *et al.*, 2002). Además, desde hace muchos años existe un marcado interés en el desarrollo de sustancias que poseen características organolépticas adecuadas para su uso como aditivos en alimentos, esencias de perfumería, industria farmacéutica y química fina. Este tipo de productos son sintetizados por la industria para reemplazar a aquellas sustancias de origen natural, de limitada producción y, por lo tanto, económicamente costosas, o para introducir fragancias no disponibles en el momento.

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual hace referencia a los estados de agregación en que actúan los catalizadores; hay dos grandes grupos de catalizadores, heterogéneos y homogéneos (Pahissa, 2003).

Los procesos catalíticos en los que catalizador, reactivos y productos se encuentran en la misma fase se catalogan dentro del grupo de la catálisis homogénea. Los catalizadores homogéneos son generalmente compuestos químicos o complejos de coordinación bien definidos que, junto con los reactivos, están dispersos en el medio de reacción. Los catalizadores homogéneos incluyen ácidos minerales y compuestos de metales de transición, pero el mayor desarrollo se ha producido tras el desarrollo de los complejos organometálicos (Pahissa, 2003).

Los procesos heterogéneos son aquellos en los que catalizador, reactivos o productos se encuentran en distintas fases. Generalmente el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos o gases. Dentro de los catalizadores heterogéneos se pueden distinguir dos tipos: los catalizadores másicos y los soportados. Los másicos son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador. Los soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tiene el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado e industria química. Los catalizadores soportados heterogéneos utilizan pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobre todo metales, que se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte llamado soporte, el cual es una sustancia, generalmente, inactiva en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es distribuir la fase activa, evitar sitios calientes y problemas de



sinterización de la fase activa (Pahissa, 2003). Cualquier material poroso puede hacer parte como soporte de catalizadores heterogéneos, sin embargo, en la práctica los óxidos metálicos son los más difundidos, debido a su alta estabilidad térmica y química y alta área superficial.

Los soportes más habituales son sólidos porosos, tales como óxidos de aluminio, silicio, magnesio, titanio, zirconio, niobia, zeolitas y carbones activados. Los rasgos característicos de compuestos de niobia son el efecto promotor y el efecto del soporte. Los óxidos del niobio refuerzan la actividad catalizadora notablemente, cuando pequeñas cantidades se agregan a los catalizadores. Por otro lado, los óxidos del niobio exhiben un efecto pronunciado como soporte del metal y catalizadores de óxidos metálicos. Además, los compuestos de niobia son considerados ahora catalizadores interesantes e importantes para reacciones de oxidación e hidrogenación, debido, entre otras, a que tienen una característica importante: el incremento en el número y fuerza de sitios ácidos de Lewis, así como la formación de sitios ácidos de Brønsted al adicionar óxido de niobio. Así, la investigación y el desarrollo en las aplicaciones catalíticas de los compuestos de la niobia se han incrementado en los últimos años (Romero *et al.*, 2003).

En los catalizadores soportados se conocen unos efectos capaces de modificar sus propiedades: 1) Interacción fuerte metal-soporte, SMSI (del inglés strong metal-support interaction), 2) la orientación de los cristallitos de metal en la superficie de la estructura y 3) la formación de defectos en el metal y el soporte. Todos estos efectos condicionan el comportamiento de los catalizadores (Marjoleinet *et al.*, 1999).

Las principales razones por las que se utilizan catalizadores soportados en industria son: *precio*, los componentes catalíticamente activos de un catalizador soportado suelen ser metales caros, pero como estos están finamente dispersos representan una parte pequeña de la masa total del catalizador; *actividad*, un soporte adecuado, con elevada área superficial, puede facilitar la dispersión de la fase activa e incrementar la actividad, esto da lugar a altas velocidades de reacción, cortos tiempos de reacción y máxima producción; *selectividad*, los soportes pueden afectar la selectividad de los catalizadores, al interaccionar químicamente con las fases activas, o bien, de modo estructural, al favorecer la accesibilidad de determinados reactivos o la salida a determinados productos; *regenerabilidad*, los soportes suelen permitir la separación de los catalizadores y productos, de manera que facilitan los procesos de regeneración, que ayudan a que los costes del proceso se mantengan bajos. Los factores que afectan a estas características suelen ser controlados, además de por la fase activa, por la elección del soporte y la distribución de la fase activa en su superficie (Pahissa, 2003).

Según estudios realizados en reacciones de hidrogenación, cuando se usan metales como *Pt*, *Ir*, *Rb*, entre otros, soportados en sílice, se pueden anclar compuestos organometálicos

tales como isopropóxidos de titanio. Esta propiedad puede permitir desarrollar el efecto SMSI, para buscar un efecto catalítico favorable y alta selectividad en las reacciones químicas de reducción (Jennison, *et al.*, 2001; Marjoleinet *et al.*, 2005).

Las reacciones de hidrogenación son ampliamente utilizadas por las industrias de sabores, fragancias y, en general, en la industria de química fina. Muchos alcoholes insaturados son utilizados como intermediarios de síntesis en el campo de la química fina (Santori *et al.*, 2000), que se dedica a la producción de moléculas complejas intermediarias de procesos de baja producción, pero de gran valor agregado (Reyes *et al.*, 2002). Se obtienen por las reacciones de hidrogenación selectiva de los correspondientes aldehídos insaturados. Tal es el caso de citronelal (*3,7-dimetil-6-octen-1-al*), que es un monoterpeneo que da el olor característico a aceite de limón (Weiyong *et al.*, 2000) y es extraído de la citronelal (*Nardus de Cymbopogon*), nativa de la India y de Asia suroriental. Además, el citronelal puede encontrarse en el limón (*Citrus sp.*), de la familia *Rutaceae*, en el cedrón (*Lippia citriodora* H.B.K.) y en el aceite de eucalipto. En Colombia se producen por año más de 60.000 toneladas de frutos cítricos tecnificados gracias a su situación de país tropical.

En una molécula compleja como el citronelal, la hidrogenación puede realizarse sobre uno o más grupos funcionales potencialmente hidrogenables, lo que daría origen a una gran variedad de productos, como se puede observar en la figura 1. A partir del citronelal se pueden obtener tres posibles rutas en el proceso de hidrogenación: en la ruta A se observa la producción de citronelol, que continua su proceso de hidrogenación hasta llegar a obtener *3,7-dimetil-octanol*; en la ruta B se puede apreciar la obtención del *3,7-dimetil-octanal*, que es un intermediario en la reacción de la producción del *3,7-dimetil-octanol*; en la ruta C para la producción de mentol se aprecia la formación de un producto intermediario llamado isopulegol, que se hidrogena para llegar al fin de la reacción con la obtención de mentol. Los productos de estas rutas son de gran interés en la elaboración de fragancias, sabores y como intermediarios de síntesis (Milone *et al.*, 1999).

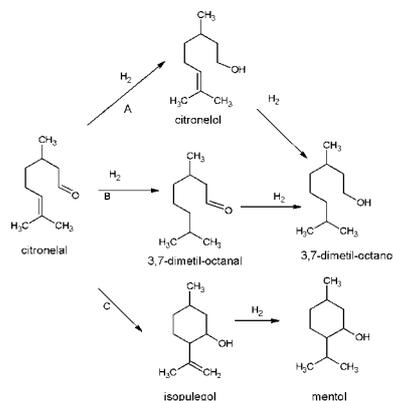


Figura 1. Hidrogenación del citronelal.



El fundamento en la hidrogenación de la molécula de citronelal es proporcionar, con el uso de catalizadores, un mecanismo tal que permita romper o debilitar fundamentalmente el enlace carbonilo para formar citronelol de forma selectiva.

En este trabajo se propone la hidrogenación del citronelal utilizando catalizadores $Ir/Nb_2O_5/SiO_2$ e Ir/Nb_2O_5 a dos temperaturas diferentes de reducción (473 y 773 K), preparados mediante métodos de anclaje e impregnación húmeda. Se evaluó su actividad catalítica por cromatografía de gases y se efectuaron pruebas de Difracción de rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno para determinar área superficial y quimisorción selectiva de hidrogeno para determinar el grado de dispersión de los catalizadores.

2. Parte experimental

Se prepararon cuatro (4) catalizadores y se evaluó su actividad catalítica por cromatografía de gases. Luego se caracterizaron los catalizadores mediante técnicas de adsorción de nitrógeno, quimisorción selectiva de hidrógeno y Difracción de Rayos X (DRX).

Preparación de catalizador Ir/Nb_2O_5 Se usó el método de impregnación del soporte con solución del precursor metálico (H_2IrCl_6). Se empleó Nb_2O_5 como soporte comercial y un contenido fijo de metal (1% en peso). El sólido impregnado se secó a 343 K en rotaevaporador y luego se calcinó a 573 K. El proceso de reducción se efectuó en H_2 , en un sistema de flujo a 773 K (HTR) y a 473 K (LTR).

Preparación de catalizador $Ir/Nb_2O_5/SiO_2$ Se preparó una solución de etóxido de Niobio en etanol para dar una proporción final de 1 mmol de niobia por gramo de sílice mesoporosa previamente secada a 423 K bajo vacío. La mezcla resultante se mantuvo durante 2 h en reflujo, en atmósfera inerte y agitación vigorosa, se secó en rotaevaporador a 423 K de temperatura. El material obtenido se impregnó con una solución de H_2IrCl_6 en proporción del 1% de Iridio en peso. Los sólidos impregnados se secaron a 343 K durante 6 h en rotaevaporador seguido de calcinación a 573 K durante 4 h. Posteriormente se redujo en atmósfera de Hidrogeno en un sistema de flujo a 473 K (LTR) o 773 K (HTR) por 2 h (Hoffmann *et al.*, 2002).

Evaluación catalítica. Se efectuó en un reactor tipo Batch, y cada reacción se siguió durante 9 horas. Las condiciones de reacción fueron 363 K y 0,62 MPa; se empleó una solución de citronelal 0,1 M, utilizando como solvente heptano; la reacción se llevó en agitación constante a 1000 rpm, para evitar efectos difusionales.

Antes de cada estudio catalítico se efectuó una prerreducción *in situ* a temperatura de reacción (363 K), para eliminar cualquier posible oxidación superficial durante 30 minutos a 0,62 MPa. La actividad catalítica se evaluó en un cromatógrafo de gases Varian 3400,

haciendo uso de una columna HP-Wax (30 m, 0,53 mm, 1,0 mm de película), helio como gas de arrastre y un detector tipo FID (Detector de Ionización de Flama). Las condiciones de temperatura fueron: inyector (508 K); para el horno de la columna se utilizó un gradiente de temperatura así: 393 K a una rampa de 12 minutos hasta alcanzar los 423 K y se mantuvo durante 35 minutos, luego de este tiempo se incrementa hasta 453 K durante 5 minutos, manteniéndose por 4 minutos, la temperatura del horno fue de 503 K, lo anterior con el objeto de separar de manera óptima solvente, reactivos y productos.

Para el análisis de los resultados se tuvo en cuenta la conversión del citronelal y la selectividad hacia la formación de citronelol y otros posibles productos como variables de respuesta. La conversión se definió como el número de moles de producto formado respecto del número de moles de reactivo alimentado por 100. La selectividad se definió como la cantidad molar de producto de interés formado respecto de la cantidad total de moles de productos por 100.

Caracterización de catalizadores. Se efectuó análisis por fisisorción de nitrógeno, quimisorción selectiva de hidrógeno y DRX.

Determinación de superficie específica. Este es un dato básico en la caracterización de catalizadores; se determinó por adsorción física de N₂, utilizando un equipo comercial de adsorción-desorción Micromeritics ASAP 2010.

Determinación de superficie metálica. Se empleó la quimisorción selectiva de H₂ a 298 K para la evaluación de la superficie metálica (de Ir) y dispersión. Estos experimentos se efectuaron en un equipo ASAP 2010 mediante un método dinámico. La información obtenida fue fundamental, pues permitió la evaluación de la cantidad de sitios activos, para relacionarla con los datos de actividad catalítica y obtener las correspondientes actividades por sitio o turnover number.

Difracción de rayos X (DRX). Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro X'Pert-PRO con un tubo de radiación de cobre K α 1356 para obtener información de fases presentes y la cristalinidad de las muestras.

3. Resultados y discusión

La tabla 1 resume el nivel de conversión y selectividad a cuatro horas de reacción, así como la actividad inicial en la hidrogenación del citronelal expresada en $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y el turnover frequency (TOF) o actividad por sitio al 10% de conversión. La reacción de hidrogenación de citronelal con el uso del catalizador Ir/Nb₂O₅/SiO₂ HTR mostró un



mayor grado de conversión comparativamente con el catalizador de Ir/Nb₂O₅/ SiO₂ LTR o con los catalizadores de Ir/Nb₂O₅, tanto HTR como LTR, tal como se puede ver en la figura 2, con un incremento continuo de conversión en las primeras tres horas de reacción, para luego tender a disminuir la pendiente de la curva; además, cuando se calculó TOF se presentó un incremento de varios órdenes de magnitud para el sistema Ir/Nb₂O₅/SiO₂ HTR, es decir, se trata de sitios mucho más activos, comparado con los otros catalizadores. En cuanto a la selectividad del catalizador, se puede observar que los productos obtenidos son los esperados en la hidrogenación del citranelal, demostrándose una alta selectividad debido al efecto SMSI en el catalizador Ir/Nb₂O₅ HTR, que se mantiene a lo largo de la reacción, mientras que para los otros catalizadores, como se observa en la figura 3, la selectividad hacia citranelol es baja y se forman otros productos en alto porcentaje de selectividad. Este resultado es lógico si se tiene en cuenta que no se forman especies parcialmente reducidas de Nb₂O₅-x, y el número de sitios polarizantes es bajo.

Tabla 1. Nivel de conversión y selectividad a 4 horas de reacción en la hidrogenación de citral, actividad inicial y TOF al 10% de conversión.

Catalizador	Conversión %		Selectividad %		Actividad inicial ($\mu\text{mol/s.g.cat}$)	TOF(s^{-1})
	Citranelol	Otros	Citranelol	Otros		
Ir/Nb ₂ O ₅ HTR	61	39	91	9	3,125	0,892
Ir/Nb ₂ O ₅ LTR	17	83	20	80	3,157	0,699
Ir/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ HTR	80	20	13	87	0,932	0,560
Ir/Nb ₂ O ₅ / SiO ₂ LTR	65	35	16	84	0,316	0,233

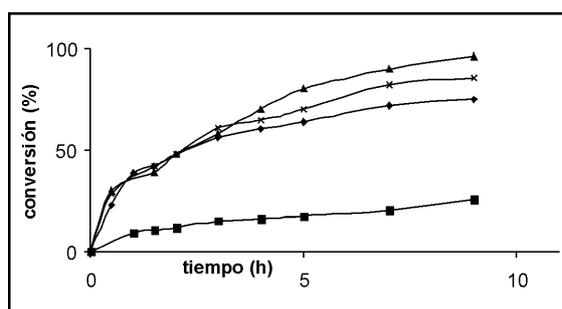


Figura 2. Conversión en función del tiempo: \blacklozenge Ir/Nb₂O₅ HTR \square Ir/Nb₂O₅/SiO₂ HTR \blacksquare Ir/Nb₂O₅ LTR $*$ Ir/Nb₂O₅/SiO₂ LTR.

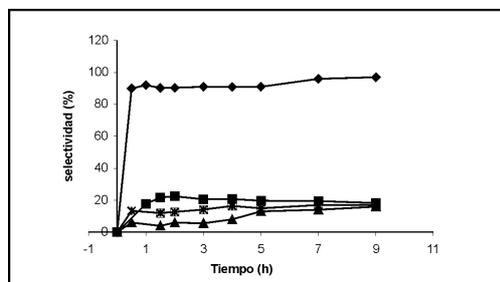


Figura 3. Selectividad en función del tiempo: ◆ Ir/Nb₂O₅ HTR □ Ir/Nb₂O₅/SiO₂ HTR ■ Ir/Nb₂O₅ LTR * Ir/Nb₂O₅/SiO₂ LTR.

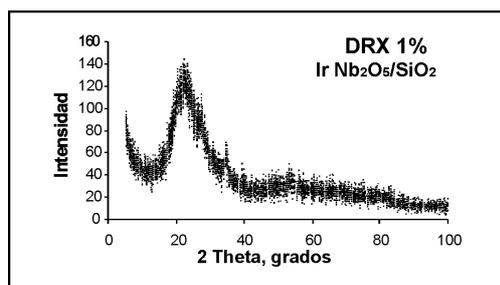


Figura 4. Difractograma para el catalizador Ir/Nb₂O₅ / SiO₂.

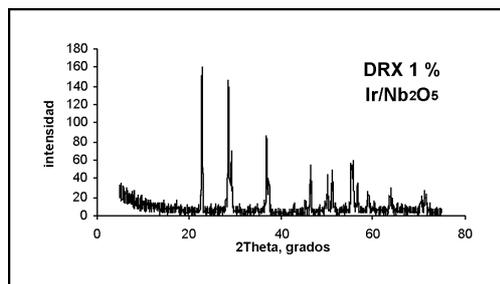


Figura 5. Difractograma para el catalizador Ir/Nb₂O₅.



Tabla 2. Fases identificadas por difracción de rayos X, para cada catalizador preparado.

Catalizador	Fases presentes
Ir/Nb ₂ O ₅	Ir, Nb ₂ O ₅
Ir/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	Nb ₂ O ₅ , SiO ₂

La técnica de DRX permitió establecer que existía una buena distribución del Ir en el catalizador Ir/Nb₂O₅/SiO₂, pues no se presentaron picos característicos de este metal en el difractograma obtenido figura 4, esto es debido a que la concentración del metal en el catalizador es baja, corresponde solamente al 1%, y este porcentaje está en el límite de sensibilidad de esta técnica, además las líneas de difracción para la sílice no se detectan debido a que esta es amorfa, se presume que la niobia se encuentra muy distribuida sobre la sílice, por esto solo se presenta un pico característico de niobia a 22θ.

En la figura 5 se observa el difractograma correspondiente al catalizador de Ir/Nb₂O₅ HTR, en el cual pueden observarse las líneas de difracción para el soporte niobia (Nb₂O₅) (tabla 2), que presenta una estructura cristalina de tipo monoclinico; dichas líneas de difracción para Nb₂O₅ se encuentran en la posición 2θ correspondientes a 22.5°, 28.5°, 37° y 46°. Señales características para el metal iridio se observaron en la posición 46.5°, que corresponde a una estructura cristalina de tipo cúbico; esta señal se obtuvo debido a que este no se encuentra presente formando clusters, sino como metal finamente dividido.

Tabla 3. Áreas superficiales B.E.T. de los catalizadores preparados.

CATALIZADOR	ÁREA (m ² /g)
Ir/Nb ₂ O ₅ HTR	140
Ir/Nb ₂ O ₅ LTR	140
Ir/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ HTR	262
Ir/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ LTR	262

Las áreas superficiales determinadas por el método BET para los catalizadores preparados se muestran en la tabla 3; se observa que para los sistemas Ir/Nb₂O₅/SiO₂ (HTR y LTR) son relativamente grandes, en comparación con el área del catalizador de Ir/Nb₂O₅ (HTR y LTR); demostrando así que los catalizadores preparados por el método de anclaje aumentan la posibilidad de porosidad, mejorando la dispersión del metal Ir y evitando aglomerados o clusters.

4. Conclusiones

- El método de preparación de catalizadores que presentó mayor conversión fue el de anclaje (Ir/Nb₂O₅/SiO₂ HTR), aun cuando el que mostró mejor selectividad hacia el

citronelol fue el catalizador preparado por el método de impregnación (Ir/Nb₂O₅ HTR), indicativo del efecto SMSI sobre la selectividad.

- Los catalizadores preparados por el método de anclaje presentaron mejor dispersión del metal, debido a su mayor porosidad, lo cual evita aglomerados o clusters, esto por tener una mayor área superficial.
- Los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X mostraron que el catalizador Ir/Nb₂O₅/SiO₂ HTR presenta mejor dispersión del metal, ya que no se evidencia de manera marcada su presencia en los difractogramas, lo cual está de acuerdo con su composición teórica (1%), que además es el límite de sensibilidad de esta técnica.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo financiero al proyecto Colciencias-DIN-UPTC, código 11090517865.

Bibliografía

- GUZMÁN, J.; Pérez, H.; Viveros, T. y Trejo, J. (2002): “Efecto del método de preparación en las propiedades de los óxidos mixtos De Zr-Ti”. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 1: 29-36.
- JENNISON, D.; Dulub, O.; Hebenstreit, W. & Diebold (2001): “Structure of an ultrathin TiO_x film, formed by the strong metal support interaction (SMSI), on Pt nanocrystals on TiO₂(110)”. *Surface Science*, 492: L677-L687.
- HOFFMAN, H.; Staudt, P.; Tania, M.; Moro, C. & Benvenuti, V. (2002): “Ftir study of the electronic metal- support interactions on platinum disperse don silica modified with titania”. *Suez Interface Anal* 33:631-634.
- MARJOLEIN, L.; Alexander, N.; Jan, H.; Johannes, H. B. & M. V., Albert (2005): “Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: Kinetic modeling”. *Journal of Catalysis* 60: 5682–5695.
- MILONE, C.; Gangemi, C.; Ingoglia, R.; Neri, G. & Galvagno, S. (1999): “Selective one step synthesis of (-) menthol from (C) citronellal on Ru supported on modified SiO₂”. *Appl. Catal. A*. 184: 239–244.
- PAHISSA, Ana Huidobro (2003): *Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetalicos Pt/Sn. Efecto promotor de TiO₂*. Alicante, 3-143, Tesis de Doctorado, Universidad de Alicante, Facultad Ciencias, Departamento de Química Inorgánica.
- ROMERO, R.; Ramírez, J. & Cedeño L. (2003): “Estudio de la Activación y Caracterización de Catalizadores de Mo Soportados en Alumina modificada con Nb”. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2: 75.



- REYES, P.; Rojas, H. & Fierro, L. G. (2003): "Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂". *Catalysts. Appl. Catal. A.* 248: 59-65.
- SANTORI, G.; Casella, L.; Siri, G.; Hugo, R. y Ferretti, O. (1900): "Efecto del soporte en la hidrogenación de crotonaldehído en catalizadores de Pt y Pt-Sn". *Facultad de Ingeniería, UNL.* 47: 545-549.
- WEIYONG, Y.; Hanfan, L.; Manhong, L. & Zhijie, L. (2000): "Selective hydrogenation of citronellal to citronellol over polymer-stabilized noble metal colloids". *App. Catal. A* 44: 21-29.