

Hidrogenación de *p*-nitrofenol mediante el uso de catalizadores de Ir, Ni e Ir-Ni soportados en TiO₂

p-nitrophenol hydrogenation with Ir, Ni and Ir-Ni catalysts supported on TiO₂

Fecha de recepción: 22 de mayo de 2012
Fecha de aprobación: 29 de junio de 2012

Hugo Alfonso Rojas Sarmiento*
Jairo Antonio Cubillos Lobo**
Diana Clemencia Guerrero Araque***

Resumen

Los catalizadores de Ir/TiO₂, Ni/TiO₂ e Ir-Ni/TiO₂ fueron obtenidos mediante impregnación húmeda, a una concentración de 1% en peso del metal. Los catalizadores resultantes se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X (DRX), fisisorción con nitrógeno a 77 K, quimisorción de hidrógeno y temperatura programada de reducción (TPR). Los sólidos sintetizados fueron empleados como catalizadores en la reacción de hidrogenación de *p*-nitrofenol para la obtención de *p*-amino fenol, importante intermediario para la síntesis de diversos

Abstract

The Ir/TiO₂ and Ir-Ni/TiO₂ e Ni/TiO₂ catalysts were obtained by wet impregnation at 1% wt of metal. The catalysts obtained were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), nitrogen physisorption at 77 K, hydrogen chemisorption and programmed temperature reduction (TPR). The synthesized solids were employed as catalysts in the *p*-nitrophenol hydrogenation reaction, in order to obtain *p*-aminophenol, an important intermediate for the synthesis of various analgesics and antipyretic.

- * Licenciado en Química y Biología, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Especialista en Bioquímica, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Magíster en Ciencias Químicas, Universidad Autónoma Metropolitana. Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Concepción. Profesor, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Catálisis (GC-UPTC). Correo electrónico: hugo.rojas@uptc.edu.co
- ** Ingeniero Químico, Universidad de Antioquia. Magíster en Ingeniería Ambiental, Universidad de Antioquia. Doctor en Química. Profesor, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Catálisis (GC-Upte). Correo electrónico: jacubil@gmail.com
- *** Químico de Alimentos, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Magíster en Ingeniería Ambiental. Joven Investigadora, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Catálisis (GC-UPTC). Correo electrónico: dianacga@msn.com

analgésicos y antipiréticos. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch a 0,62 MPa, 363 K y etanol como disolvente. El progreso de la reacción fue monitoreado por cromatografía de gases. El catalizador Ir/TiO₂ exhibió el mayor nivel de conversión de *p*-nitrofenol (95,6% en 9 horas de reacción), lo cual fue atribuido a la presencia de sitios activos originados por el iridio y al efecto SMSI (interacción fuerte metal soporte) por parte del iridio y níquel. Todos los catalizadores exhibieron una selectividad hacia el *p*-aminofenol del 100%.

Palabras clave: *p*-nitrofenol, *p*-aminofenol, Hidrogenación.

The catalytic tests were carried out in a Batch type reactor at 0,62MPa, 363 K and ethanol as solvent. The reaction progress was monitored by gas chromatography. The Ir/TiO₂ catalyst exhibited the highest conversion level of *p*-nitrophenol (95.6% in 9 hours of reaction). That was attributed to the presence of active sites, originated by the iridium and the SMSI effect (Strong Metal Support Interaction). All catalysts, exhibited 100% selectivity to *p*-aminophenol.

Key words: *p*-nitrophenol, *p*-aminophenol, Hydrogenation.

I. INTRODUCCIÓN

Los compuestos nitroaromáticos son empleados en la industria química para la fabricación de diversos productos, como plaguicidas, explosivos, plásticos, disolventes y, especialmente, aminas aromáticas [1]; estas últimas son utilizadas industrialmente en la agricultura, la fotografía y en la fabricación de aditivos, textiles, surfactantes y agentes poliméricos [2, 3, 4]; son generalmente sintetizadas mediante reacciones de reducción química, en las que se emplea un ácido inorgánico, habitualmente ácido clorhídrico, y un metal. La principal desventaja que posee este método es la generación de residuos extremadamente nocivos para el ambiente, del tipo cloro y metales pesados; por ello, un método atractivo es la hidrogenación catalítica, mediante la utilización de diferentes metales soportados [5].

La hidrogenación catalítica de nitroaromáticos representa un proceso de gran importancia en la industria química, ya que es el principal método para la producción de arilaminas [6]. Recientemente se ha reportado que nanopartículas de Pd, Pt, Rh, Ru, Au y Ni exhiben una alta actividad catalítica, como catalizadores metálicos soportados en reacciones de hidrogenación [7, 8]. Se ha informado la hidrogenación catalítica de *p*-nitrofenol con Ni proveniente de sales inorgánicas. Du *et al.*, Wang *et al.* y Chen *et al.* emplearon diferentes precursores de Ni y métodos de preparación, y concluyeron que el tamaño de las partículas de níquel en la hidrogenación catalítica de *p*-nitrofenol es fundamental en el desempeño catalítico de los sólidos [9, 10, 11]. Ding *et al.* prepararon catalizadores de Ni soportados en carbón activado, y catalizadores

de Ni soportados en carbón activado con adición de K_2O , y observaron que la adición de K_2O mejora la conversión de *p*-aminofenol de 97.7% a 99.3% [12].

El *p*-aminofenol es de interés especial, ya que este producto es un intermedio importante en la síntesis de diversos analgésicos y antipiréticos como el paracetamol, acetanilida y fenacetina. Además, la importancia de su obtención a partir de nitrofenol radica en que este se considera como un contaminante presente en aguas residuales industriales, especialmente provenientes de la agricultura, pudiéndose utilizar en procesos de síntesis, solo si se realizan procesos de purificación [13].

Se ha observado que el *p*-aminofenol se puede obtener por varios métodos, tales como: reacciones de hidrogenación de nitrobenzono, aminación catalítica de hidroquinona y reducción electroquímica, con la desventaja de la formación de anilina como un producto secundario [14, 15]. Un enfoque alternativo es la hidrogenación de *p*-nitrofenol (PNP) en una reducción ácida en presencia de hierro, pero este método está asociado con una grave contaminación, debido a la formación de grandes cantidades de lodos de óxido metálico, la corrosión del equipo y el costo [16].

A su vez, se han reportado métodos para la hidrogenación catalítica de *p*-nitrofenol en disolventes como etanol a temperatura y presión relativamente alta, en presencia de catalizadores metálicos como Pt, Pd, Ru, y Ni (Figura 1) [9]. La actividad catalítica y la selectividad de las nanopartículas del metal dependen de varios factores que incluyen la forma y el tamaño del metal y tipo de soporte [17].

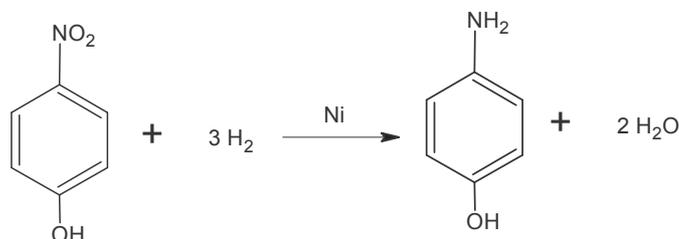


Figura 1. Hidrogenación de *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol

La hidrogenación directa de *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol por catalizadores de níquel se considera una alternativa viable para el desarrollo de procesos limpios. Sin embargo, el comportamiento catalítico de las nanopartículas de níquel en la hidrogenación de *p*-nitrofenol no ha sido muy estudiado [18].

Generalmente, las nanopartículas de níquel pueden ser preparadas por una variedad de métodos, que incluyen: la reducción química en solución acuosa, microemulsión y medios hidrotérmicos. Entre estos métodos de preparación, la reducción química húmeda es un método versátil y económico. Sin embargo, es difícil preparar nanopartículas de níquel porque estas se oxidan fácilmente en agua, siendo controlado el tamaño de partícula por diferentes compuestos orgánicos como el ácido cítrico [10].

Los catalizadores de Ir son, generalmente, preparados por impregnación convencional y depósito precipitación con urea. La impregnación convencional ha sido un método efectivo en la hidrogenación de diferentes tipos de compuestos [19]. Con características semejantes al Pt, ampliamente utilizado en hidrogenación, el Ir es un metal con excelentes propiedades catalíticas en reacciones de hidrogenación; sin embargo, el uso de metales de bajo costo como el níquel presenta un gran interés industrial, aunque su capacidad hidrogenante no sea tan buena como la del Iridio [20]. Es también interesante estudiar sistemas bimetálicos y comparar su actividad y selectividad con catalizadores monometálicos. Por tanto, este trabajo tiene como propósito estudiar y comparar el comportamiento de Ir y Ni monometálicos e Ir-Ni, todos soportados en TiO₂, en la reacción de hidrogenación del *p*-nitrofenol para la obtención de *p*-aminofenol.

II. METODOLOGÍA

A. Preparación de catalizadores

Los catalizadores Ir/TiO₂ y Ni/TiO₂ se prepararon con el método de impregnación húmeda de Titania (Degusa P-25®) a 313 K con una cantidad adecuada de solución acuosa de H₂IrCl₆ (Aldrich, 99% de pureza) para obtener un precursor de catalizador al

1% en peso del metal. Seguidamente, el sólido obtenido se secó a 373 K durante 4 horas. Por otro lado, el catalizador Ir-Ni/TiO₂ se preparó por impregnación húmeda, utilizando una solución acuosa de H₂IrCl₆ y Ni(NO₃)₂ al 1% en peso de cada metal, y se mantuvo en baño de agua a 343 K con agitación continua durante 12 horas; dicho porcentaje fue escogido a partir de resultados de estudios anteriores en el grupo de investigación. Los tres sólidos se calcinaron a 673 K por 4 horas y se redujeron en atmósfera de hidrógeno (presión de 0,62 Mpa) a temperatura de 363 K durante 12 horas en medio del solvente (etanol), para garantizar ausencia de oxidación.

B. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados en un equipo *Micromeritics ASAP 2020* en condiciones reducidas mediante fisisorción con nitrógeno a 77 K, siguiendo el modelo de BET (Brunauer, Emmet y Teller) para la determinación de área específica (S_{BET}), y los experimentos de quimisorción de H₂ se llevaron a cabo para determinar la dispersión metálica, es decir, la relación H/Me superficial, característica de proporción de sitios activos de reacción. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un equipo *Phillips PW 1140* con filtro de níquel y radiación de K α Cu. Esta técnica de análisis se utilizó con el fin de obtener información de fases presentes en los catalizadores. Los análisis de TPR se realizaron en un *Micromeritics Autochem.2920* para comprobar que el metal y otras especies activas presentes en los catalizadores se encuentren reducidas a la temperatura de reacción.

C. Evaluación catalítica

Se trabajó con un reactor tipo Batch, utilizando las siguientes condiciones de reacción: 0,2 g de catalizador, 363 K, 0,62 MPa de presión parcial de hidrógeno, etanol como disolvente y una concentración inicial 0.1 M de *p*-nitrofenol en etanol. La mezcla líquida de reacción se mantuvo bajo agitación continua a 1000 rpm y se tomaron alícuotas a distintos tiempos de reacción durante 24 horas. El seguimiento de la reacción se realizó en un

cromatógrafo varian 3400. La actividad inicial de los diferentes sólidos fue determinada a 9 horas de reacción, expresada como moles de sustrato convertido por segundo y por gramo de catalizador.

III. RESULTADOS

A. Caracterización de catalizadores

Los perfiles de rayos X de los catalizadores preparados se muestran en la figura 2. Tanto en el soporte como en los tres catalizadores se distinguen las líneas de difracción características al TiO_2 2 θ : 25.24°, 27.42°, 48.3°, 55.6° con picos bien definidos, comprobándose que se trata de un soporte cristalino. Existe una mayor presencia de la fase anatasa con respecto a la fase rutilo, debido a que el tratamiento de calcinación favorece la formación de los cristales

de anatasa (673 K) [21]. La ausencia de picos correspondientes a Ni 2 θ : 44.5°, 51.9° y 76.5° [10, 11] e Ir 2 θ : 32,40° y 45° [20], se debe al bajo contenido de metal, tanto en catalizadores monometálicos como en bimetálicos, a una alta dispersión de las partículas metálicas y a la sensibilidad de la técnica. Se observa por DRX que la adición del metal en el catalizador monometálico y de los dos metales en el catalizador bimetálico no afecta considerablemente las propiedades superficiales del soporte [22].

La Tabla 1 resume los resultados de área superficial, volumen y tamaño de poro de los sistemas Ir/ TiO_2 , Ir-Ni/ TiO_2 y Ni/ TiO_2 . Los valores obtenidos, comparados con el soporte comercial (Degussa P-25®), evidencian que no existió una variación significativa en los sólidos sintetizados, lo que confirma que la adición de metales no altera las propiedades texturales del TiO_2 .

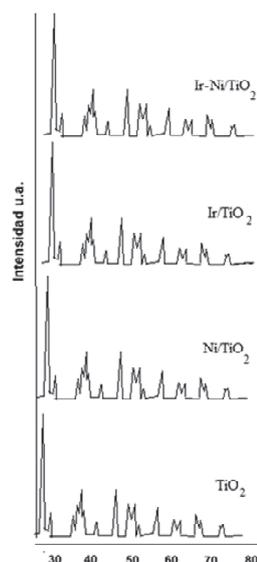


Figura 2. Perfiles de Rayos X del soporte empleado y de los catalizadores obtenidos

Tabla 1. Resultados de fisisorción con N_2

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \times \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)
TiO_2 ®	52	0,22	17,2
Ir/ TiO_2	52	0,22	17,1
Ir-Ni/ TiO_2	52	0,23	17,1
Ni/ TiO_2	54	0,21	15,3

La Figura 3 muestra las isothermas que se originan de los análisis de fisisorción con nitrógeno. Las isothermas de adsorción son del tipo IV, de acuerdo con la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller), que corresponden a estructuras porosas con distribuciones de poros muy angostos de forma cilíndrica y distribuciones relativamente

uniformes. Con base en la clasificación adoptada por la IUPAC, estas presentan histéresis tipo I, representando un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí [23]. Las correspondientes isothermas evidencian que no existe una diferencia considerable entre los tres sólidos sintetizados.

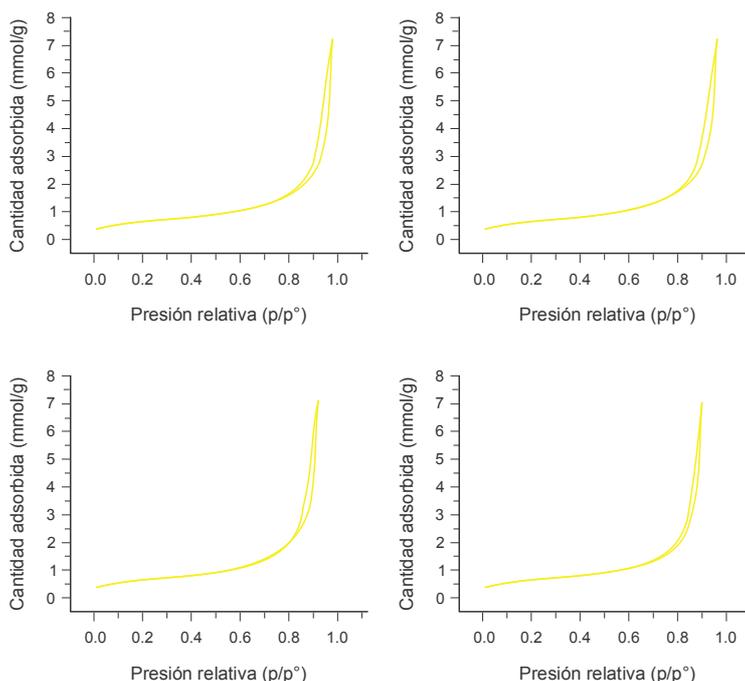


Figura 3. Isothermas de adsorción para las muestras.
a) Ir-TiO₂ b) Ir-Ni/TiO₂ c) Ni/TiO₂ d) TiO₂

La Tabla 2 reúne los resultados de la relación H/Me estimada experimentalmente para los catalizadores sintetizados, determinada por quimisorción de hidrógeno. Los valores permiten afirmar un leve efecto SMSI o interacción fuerte metal soporte (del inglés *Strong Metal Support Interaction*), que consiste en que a temperaturas relativamente elevadas (>500°C), para el caso de soportes parcialmente reducibles como lo es el TiO₂, se observa su reducción parcial ocasionando que átomos del soporte se localicen sobre sitios activos del metal

y disminuyan la quimisorción del hidrógeno. Sin embargo, este efecto puede contribuir a que se creen otros sitios muy activos y selectivos para reacciones de reducción [4, 24].

Tabla 2. Relación H/Pt para catalizadores de Pt soportado

Catalizador	H/Me
Ir/TiO ₂	0,18
Ir-Ni/TiO ₂	0,09
Ni/TiO ₂	0,005

La Figura 4 presenta los perfiles de TPR de los catalizadores Ir/TiO₂, Ir-Ni/TiO₂ y Ni/TiO₂; se observa el consumo de hidrógeno respecto a la temperatura. En los catalizadores Ir/TiO₂ e Ir-Ni/TiO₂ se evidencia que el Ir se encuentra completamente reducido, a la temperatura de reacción (90°C). Es sabido que especies de IrO₂ se reducen a 303°C [25], lo cual indica que el método de síntesis de los catalizadores para reacciones de reducción a la temperatura utilizada es apropiado. Para el caso de los catalizadores que contienen Ni (Ni/TiO₂ e Ir-Ni/TiO₂) puede observarse una ligera señal a 115°C, probablemente de algunas especies de Ni₂O₃ que no están completamente

reducidas [27]. Adicionalmente, los perfiles de los sólidos sintetizados (Figura 4) presentan un pico alrededor de 590°C, que puede atribuirse a la reducción parcial del oxígeno superficial de TiO₂. En los catalizadores Ni/TiO₂ e Ir-Ni/TiO₂ se evidencia un ligero corrimiento del pico del soporte hacia la izquierda. Se sabe que especies de NiO se reducen a temperaturas elevadas, cercanas a la de TiO₂, ocasionando un posible traslape de picos. Adicionalmente, es muy posible que se presente el efecto *spillover*, que consiste en que electrones del Ni caen sobre partículas de soporte originando en este una menor temperatura de reducción [28].

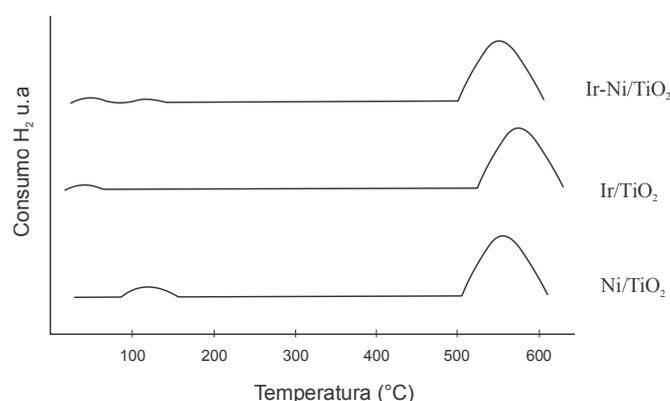


Figura 3. TPR de los catalizadores obtenidos

B. Evaluación catalítica

La Figura 5 muestra la conversión de *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol a través del tiempo; se observa que con el uso del catalizador de Ir/TiO₂ la producción de la amina aromática empieza 5 horas después de iniciada la reacción, y en el catalizador de Ni/TiO₂ se detecta la formación de *p*-aminofenol a las 9 horas de reacción. Este resultado puede explicarse debido a que en este tipo de reacciones se presenta un periodo de inducción, que consiste inicialmente en el arrastre por parte del agua formada durante la reacción de residuos de los reactivos del tipo Cl⁻ y NO₃²⁻ empleados en la síntesis de los catalizadores, localizados en los sitios activos, y que están presentes a pesar de haber sometido a los catalizadores a

diferentes lavados. Además, este periodo probablemente se prolonga, debido a las condiciones suaves de reducción *in situ* de los catalizadores, involucrando la formación de menos sitios activos, comparados con catalizadores heterogéneos reducidos a temperaturas elevadas (500 °C). Una vez superado este período de inducción se desarrolló la reacción catalítica [14].

Respecto a la actividad en términos de conversión, se observó que el mejor comportamiento a 9 horas de reacción lo presenta el catalizador Ir/TiO₂ con 95,6%, seguido del sistema Ir-Ni/TiO₂ con un 72,8% y, por último, el sistema Ni/TiO₂ con un 36,6%. Los resultados de Ir/TiO₂ pueden atribuirse al ligero efecto SMSI, mientras que la actividad de Ir-Ni/TiO₂ es un

poco inferior, debido a que aunque posee dos sitios activos diferentes, los de Ir son más activos que los de níquel y algunos sitios de Ir probablemente son

cubiertos por Ni. A su vez, los resultados del catalizador Ni/TiO₂ pueden explicarse debido a la menor capacidad hidrogenante con respecto al Ir [20].

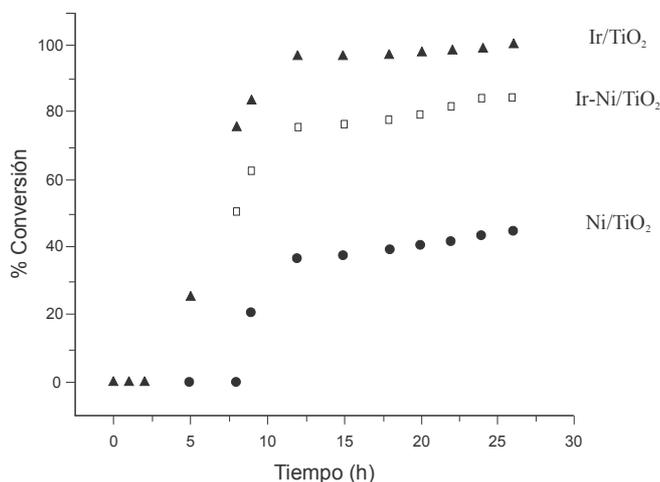


Figura 4. Conversión del *p*-nitrofenol en *p*-aminofenol respecto al tiempo

La Tabla 3 presenta la actividad catalítica expresada en actividad inicial, después de 9 horas de reacción, definida como moles de sustrato convertido por segundo y por gramo de catalizador. Estos resultados son coherentes con los obtenidos en términos de conversión, y encuentran un razonamiento lógico que está de acuerdo con los análisis de TPR, en el cual el Ir está totalmente reducido a la temperatura de

reacción, mientras que el catalizador de Ni (Figura 4) presenta un ligero pico, indicando que existen especies no reducidas. La selectividad que existe hacia el *p*-aminofenol es de un 100%. Por tanto, los resultados obtenidos con los tres catalizadores indican que son excelentes materiales para reacciones selectivas del *p*- nitrofenol a *p*- aminofenol.

Tabla 3. Actividad de los catalizadores Ir/TiO₂, Ir-Ni/TiO₂ y Ni/TiO₂

Catalizador	Actividad inicial (imols ⁻¹ g ⁻¹)
Ir/TiO ₂	0,74
Ir-Ni/ TiO ₂	0,56
Ni/TiO ₂	0,28

IV. CONCLUSIONES

Los resultados indican que los catalizadores sintetizados Ir/TiO₂, Ni/TiO₂ e Ir-Ni/TiO₂ son adecuados en la hidrogenación de *p*-nitrofenol para la obtención de *p*-aminofenol. El catalizador Ir/TiO₂ presenta la mejor conversión, seguido de Ir-Ni/TiO₂ y Ni/TiO₂. Se comprobó que los sólidos obtenidos

son efectivos para la reacción, siendo 100% selectivos hacia el *p*-aminofenol. Los resultados de TPR confirman que el Ir se encuentra totalmente reducido a la temperatura de reacción, mientras que el Ni no lo está. Se estableció que existe un ligero efecto SMSI que evidencia un mejor comportamiento del catalizador Ir/TiO₂. Adicionalmente, se confirma que el Ir presenta una mejor capacidad hidrogenante en

comparación con el Ni. Los resultados de conversión siguen igual tendencia que los obtenidos cuando se calcula la actividad inicial.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa Joven Investigadores Colciencias. Convenio Colciencias-UPTC N.º 189 de 2010.

REFERENCIAS

- [1] M. Studer, S. Neto and H. Blaser. «Modulating the hydroxylamine accumulation in the hydrogenation of substituted nitroarenes using vanadium-promoted RNi catalysts». *Topics in Catalysis*, vol. 13, pp. 205-212, 2000.
- [2] A. Rahman and B. Jonnalagadda. «Swift and Selective Reduction of Nitroaromatics to Aromatic Amines with Ni-Boride-Silica Catalysts System at Low Temperature». *CatalLett*, vol. 123, pp. 264-268, 2008.
- [3] X. Yu, M. Wang and H. Li. «Study on the nitrobenzene hydrogenation over a Pd-B/SiO₂ amorphous catalyst». *Applied Catalysis A: General*, vol. 202, pp. 17-22, 2000.
- [4] H. Rojas, G. Borda, M. Brijaldo, P. Reyes and J. Valencia. «Kinetics and mechanism of the hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine». *ReacKinetMech Cat*, vol. 6, pp. 1-14, 2011.
- [5] F. Cárdenas-Lizana, D. I. Lamey, S. Gómez-Quero, N. Perret, L. Kiwi-Minsker and M. Keane. «Selective three-phase hydrogenation of aromatic nitro-compounds over molybdenum nitride». *Catalysis Today*, vol. 173, pp. 53-61, 2011.
- [6] R. Downing, P. Kunkeler and H. vanBekum. «Catalytic syntheses of aromatic amines». *Catalysis Today*, vol. 37, pp. 121-136, 1997.
- [7] M. Telkar, J. Nadgeri, C. Rode and R. Chaudhari. «Role of a co-metal in bimetallic Ni-Pt catalyst for hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine». *Applied Catalysis A-General*, vol. 295, pp. 23-30, 2005.
- [8] J. Rynkowski, D. Rajska, I. Szyszka and J. R. Grzechowiak. «Effect of platinum on the hydrogenation activity of nickel catalysts». *Catalysis Today*, vol. 90, pp. 159-166, 2004.
- [9] Y. Du, H. Chen, R. Chen, N. Xu. «Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts». *Applied Catalysis A: General*, vol. 277, pp. 259-264, 2004.
- [10] A. Wang, H. Yin, H. Lu, J. Xue, M. Ren and T. Jiang. «Catalytic activity of nickel nanoparticles in hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol». *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 2060-2064, 2009.
- [11] R. Chen, Y. Du, W. Xing and N. Xu. «Effect of Alumina Particle Size on Ni/Al₂O₃ Catalysts for p-Nitrophenol Hydrogenation». *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 15, pp. 884-888, 2007.
- [12] J. Ding, L. Chen, R. Shao, J. Wu and W. Dong. «Catalytic hydrogenation of p-nitrophenol to produce p-aminophenol over a nickel catalyst supported on active carbon». *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, vol. 10, pp. 1-8, 2011.
- [13] Z. Wu, J. Chen, Q. Di and M. Zhang. «Size-controlled synthesis of a supported Ni nanoparticle catalyst for selective hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol». *Catalysis Communications*, vol. 18, pp. 55-59, 2012.
- [14] T. Mandlimath and B. Gopal. «Catalytic activity of first row transition metal oxides in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 350, pp. 9-15, 2011.
- [15] S. Bawane and S. Sawant. «Hydrogenation of p-nitrophenol to metol using Raney nickel catalyst: Reaction kinetics». *Applied Catalysis*

- A: *General*, vol. 293, pp. 162-170, 2005.
- [16] C. Rode, M. Vaidya, R. Jaganathan and R. Chaudhari. «Hydrogenation of nitrobenzene to p-aminophenol in a four-phase reactor: reaction kinetics and mass transfer effects». *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp.1299-1304, 2011.
- [17] M. Arai, T. Ebina and M. Shirai. «Synergistic effects of supported Pt-Ni bimetallic catalysts in atmospheric gas-phase hydrogenation of acetonitrile». *Applied Surface Science*, vol. 148, pp. 155-163, 1999.
- [18] M. Singla, A. Negi, V. Mahajan, K. Singh and D. Jain. «Catalytic behavior of nickel nanoparticles stabilized by lower alkylammonium bromide in aqueous medium». *Applied Catalysis A: General*, vol. 323, pp. 51-57, 2007.
- [19] P. Reyes, H. Rojas, J.Fierro. «Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂ catalysts». *Applied Catalysis A: General*, vol. 248, pp. 59-65, 2003.
- [20] H. Rojas, J. Martínez and P. Reyes. «Estudio cinético de la hidrogenación de trans-cinamaldehído sobre catalizadores de Ir/Nb₂O₅». *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 55, pp. 9-17, 2010.
- [21] F. Alonso, P. Riente, J. Sirvent and M. Yus. «Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterisation and nature of the catalyst». *Applied Catalysis: General*, vol. 320, pp. 1-8, 2010.
- [22] L. Huang, W. Chu, T. Zhang, Y. Yin and X. Tao. «Preparation of novel Ni-Ir/Al₂O₃ catalyst via high-frequency cold plasma direct reduction process». *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 18, pp. 35-38, 2009.
- [23] A. Casaos. *Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. Instituto de Carboquímica, pp. 91-93, 2005.
- [24] V. Ponec. «On the role of promoters in hydrogenations on metals; á, â-insaturated aldehydes and ketones». *Applied Catalysis: A General*, vol. 149, pp. 27-48, 1997.
- [25] P. Reyes, D. Salinas, C. Campos, M. Oportus, J. Murcia, H. Rojas, G. Borda, J. García. «Selective hydrogenation of furfural on Ir/TiO₂ catalysts». *Química Nova*, vol.33, pp. 1-10, 2010.
- [26] F. Faccin, F. Guedes, E. Benvenutti and C. Moro. «A FTIR study of the metal support interactions and hydrogen spillover on Pd/TiO₂ and Ni/TiO₂». *Eclat. Quím*, vol. 27, pp. 112-119, 2002.
- [27] K. Hardiman, C. Hsu, T. Ying, and A. Adesina. «The influence of impregnating pH on the postnatal and steam reforming characteristics of a Co-Ni/Al₂O₃ catalyst». *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol.239, pp. 41-48, 2005.
- [28] P. Reyes, H. Rojas, J.Fierro. «Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO₂ catalysts». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 203, pp. 203-211, 2003.