

# “Hidrogenación catalítica de aldehídos A,B-insaturados”

JULIE JOSEANE MURCIA MESA\*

---

\* Químico de Alimentos - Joven Investigadora, 2006 - 2008  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia  
Grupo de Investigación Catálisis UPTC  
Correo: juliejoseane@yahoo.es

\*\* Hugo Alfonso Rojas Sarmiento, Director Grupo de Catálisis UPTC - Tutor

## Resumen

Durante el desarrollo del trabajo como Joven Investigador, es mucho lo que puede lograrse en el avance de la investigación científica, con importantes contribuciones para el desarrollo regional y nacional. Este capítulo es el resultado de este extenso trabajo y se dedica principalmente a abordar el estudio y la descripción de los principales trabajos de investigación desarrollados dentro del Grupo de Catálisis de la UPTC, relacionados con la hidrogenación catalítica de aldehídos a,b-insaturados, e incluidos en los compromisos adquiridos como Joven Investigadora Colciencias. Inicialmente se presenta un referente teórico de los aspectos a tratar en esta contribución, seguida de los principales adelantos logrados en la hidrogenación de aldehídos insaturados, en cuya investigación en Colombia es pionero el Grupo de Catálisis de la UPTC.

## 1. INTRODUCCIÓN

La hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados a alcoholes insaturados ha sido objeto de numerosas investigaciones a lo largo de la última década, debido principalmente 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 producción de intermediarios farmacéuticos [1,2] y un interés científico específico [3], teniendo en cuenta que termodinámicamente se favorece la hidrogenación del enlace C=C sobre el grupo C=O (la entalpía de reacción es fuertemente negativa de  $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), y por razones cinéticas el enlace C=C es más reactivo que el grupo C=O.

Desde el punto de vista industrial (por su amplia aplicación y valor agregado) y científico (hidrogenación del enlace C=O), en la hidrogenación de aldehídos insaturados es de mayor interés la obtención de alcoholes insaturados, sobre los demás productos de reacción (aldehídos saturados, alcoholes saturados, e.t.c.). Es necesario entonces encontrar catalizadores eficientes, que controlen la selectividad intramolecular para hidrogenar preferencialmente el grupo C=O, mientras se mantiene intacto el doble enlace olefínico.

Dentro de los aldehídos insaturados cuya hidrogenación reviste mayor importancia industrial encontramos la acroleína, de la cual se deriva el Alcohol alílico útil en la síntesis de glicerol, alil ésteres y epoxidación [2]; el crotonaldehído para producción de Alcohol Crotilico para producción farmacéutica y de fragancias [4-7]. Estos dos primeros aldehídos están estrechamente relacionados con problemas de contaminación ambiental, de ahí la importancia de encontrar alternativas de transformación de estos compuestos en sustancias químicas ambientalmente amigables y de utilidad industrial, objetivo al que contribuyen de manera importante los procesos catalíticos.

El citral es un aldehído de amplio reconocimiento en química, pues se deriva de fuentes tan diversas como los frutos cítricos, donde se obtiene como producto secundario del metabolismo vegetal, del citral pueden obtenerse alcoholes insaturados (geraniol y nerol) de alto valor agregado y amplia utilidad en la industria de aromas, saborizantes y de perfumería. El furfural es un subproducto principal de la industria de la caña, que puede aprovecharse para la obtención de alcohol furfúrico.

A continuación se incluyen algunas precisiones relacionadas con los principales aldehídos insaturados, cuya hidrogenación, actualmente tiene gran importancia industrial:

## Acroleína

Por hidrogenación de acroleína (figura 1) se produce el aldehído saturado, propionaldehído, o el alcohol insaturado Alcohol alílico, de mayor importancia industrial [2,8]. La hidrogenación de Alcohol alílico, puede dar origen a diferentes productos de reacción por isomerizaciones o hidrogenólisis. La orientación de la ruta de reacción puede depender del efecto del soporte sobre las propiedades catalíticas del metal depositado [9].

Entre los aldehídos insaturados, la acroleína es el más difícil de hidrogenar en su grupo C=O. Usando elementos del Grupo VIII depositados en soportes no reducibles se ha obtenido una selectividad hacia el Alcohol alílico menor al 10%, siendo el propanal el principal producto de reacción [10]. La disminución de la selectividad en esta reacción es causada por ausencia del efecto estérico que podría generar un grupo sustituyente sobre el enlace C=C, como en el caso del aldehído insaturado crotonaldehído [11].

## Crotonaldehído

La hidrogenación de crotonaldehído a Alcohol Crotilico es de gran interés comercial específicamente para producción farmacéutica y de fragancias [12,13], esta reacción también es de interés científico pues, la obtención del butanal como aldehído saturado se encuentra favorecida termodinámica 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) [14-16]. La reacción de hidrogenación, puede orientarse por diferentes rutas, como se muestra en la figura 2 [17].

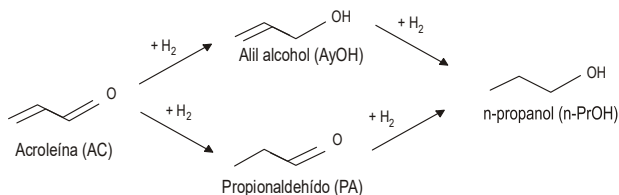


Figura 1. Ruta de hidrogenación de Acroleína.

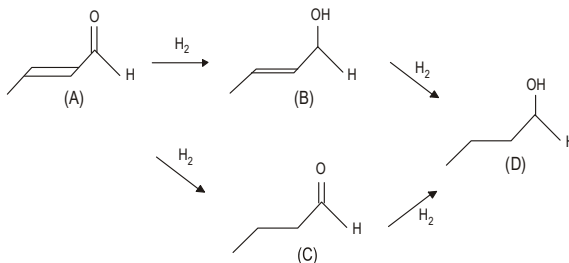


Figura 2. Hidrogenación del Crotonaldehído. (A) Crotonaldehído; (B) Alcohol Crotilico; (C) Butiraldehído; (D) Butanol.

### *Citral*

La hidrogenación de citral es un proceso de creciente interés en el campo de la química fina [1]. Esta reacción ha sido ampliamente estudiada [18-22], orientada a la producción de sus alcoholes insaturados geraniol y nerol, sin embargo la selectividad de la reacción, puede cambiar por hidrogenaciones sucesivas de estos alcoholes insaturados a compuestos como citronelal y citronelol, entre otros, como puede observarse en la figura 3.

### *Furfural*

El furfural (2-furanalbaldehído), es un compuesto químico de gran utilidad en la industria de fragancias, se obtiene por hidrólisis ácida de residuos de celulosa con calentamiento en solución acuosa de HCl [23]. Por hidrogenación del furfural se obtienen furfuralalcohol, 2-metilfurano y tetrahidrofurano, entre otros (figura 4) [23].

El 2-metilfurano es intermediario en la síntesis de pesticidas, en perfumería y en obtención de productos farmacéuticos [24]. El tetrahidrofurano se usa como material crudo para fibras expandibles y elastómeros de poliuretano y como [25].

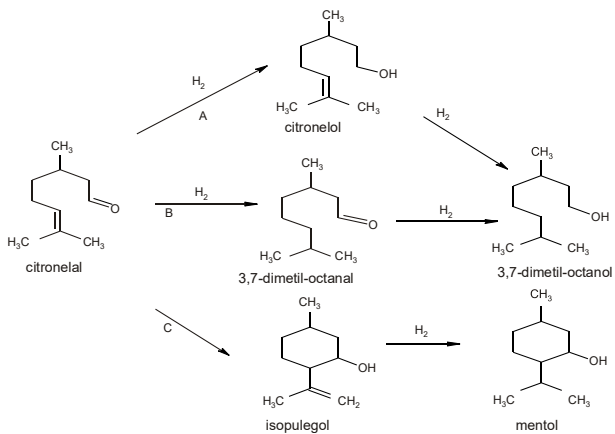


Figura 3. Reacciones de citronelal sobre catalizadores de Ir.

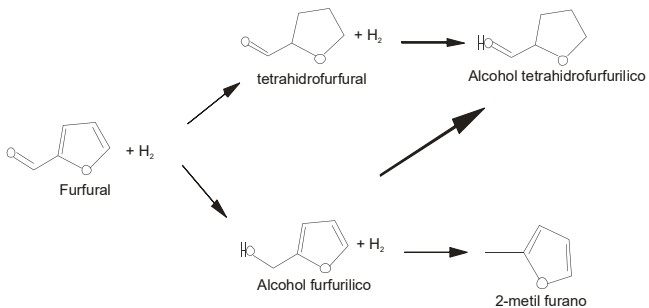


Figura 4. Esquema de reacción para la hidrogenación de furfural.

El alcohol furfurílico, es intermediario químico imprescindible en la síntesis de lisina y vitamina C, se usa en la producción de lubricantes, agentes dispersantes y plastificantes [23-25], en la producción de resinas, para elaborar fibras sintéticas,; también para el laminado de resinas para equipos con fibra de vidrio [26], para química farmacéutica y otras síntesis químicas [25,26]. La obtención convencional del alcohol furfurílico se realiza por reducción del furfural, sobre cromita de cobre (Cu-Cr) como catalizador, a presiones y temperaturas altas, obteniéndose una selectividad moderada hacia el alcohol furfurílico. El gran inconveniente de la cromita de cobre, es su toxicidad, y su impacto ambiental [26].

Lo anteriormente mencionado ofrece una panorámica general de las temáticas abordadas por el Grupo de Catálisis de la UPTC, en relación con la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, los trabajos de investigación realizados a la fecha se han centrado en la búsqueda y diseño permanente de catalizadores activos y selectivos para la hidrogenación de estos compuestos, que permitan la obtención de productos en menor tiempo y por ende con una mayor velocidad de reacción; con un alto grado de pureza de los productos; con catalizadores que pueden ser reutilizados para un importante número de reacciones químicas y con el menor impacto ambiental. Estas consideraciones se traducen para la industria en una disminución de gastos y en la aplicación de procesos ambientalmente amigables, lo que sin duda es la tendencia mundial, orientada a la protección del planeta.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los trabajos de investigación en hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados se han desarrollado siguiendo una metodología planteada en tres fases principales: Preparación de catalizadores, caracterización de los materiales preparados y evaluación de la actividad catalítica. A continuación una breve descripción de la metodología empleada:

### 2.1 Preparación de Catalizadores

En las investigaciones adelantadas se han utilizado principalmente catalizadores metálicos, dentro de los que se cuentan Iridio y Platino soportados en diferentes óxidos como titanía ( $\text{TiO}_2$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), niobia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La preparación de los catalizadores se ha basado en dos métodos principales: impregnación húmeda y grafting o anclaje.

### 2.1.1 Catalizadores de Ir o Pt soportado

Los catalizadores metálicos soportados se prepararon por impregnación húmeda de soportes comerciales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o alúmina, con un precursor metálico ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  o  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  Aldrich >99 %), para obtener un 1% en peso de metal. Luego de la impregnación, las muestras se secaron a 373 K por 24 h y se calcinaron a 673 K por 4 h, posterior reducción en hidrógeno a 473 K (LT: baja de temperatura de reducción) o 773 K (HT: alta temperatura de reducción) durante 2 h. La figura 5 [27], describe lo anteriormente expuesto.

La síntesis de los catalizadores soportados en óxidos mixtos ( $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ) se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Hoffman *et al.*, [28]; en la cual una solución de isopropóxido de titanio, se adicionó a sílice comercial Syloid-266 (Grace Davidson), previamente secada al vacío a 423 K. La mezcla resultante se mantuvo durante 16 h bajo agitación, en reflujo y atmósfera inerte; posteriormente se filtró con lavados sucesivos de agua deionizada. El sólido resultante (G1) se secó al vacío durante 5 h a 423K (figura 4).

Para obtener los catalizadores Ir/G1, una parte del material obtenido G1, se impregnó con una solución acuosa del precursor metálico en proporción del 1% de metal. Los sólidos impregnados se secaron a 343 K por 6 h en un rota- evaporador seguido por calcinación a 673 K durante 4 h. Posteriormente se redujeron en atmósfera de hidrógeno a 473 K o 773 K por 2 h, obteniéndose catalizadores Ir/G1LT o Ir/G1HT, respectivamente (figura 6) [27].

### 2.2 Caracterización de Catalizadores

La caracterización de los catalizadores incluyó diferentes técnicas de análisis, de gran utilidad para comprender el comportamiento de los mismos relacionándolo con los resultados de evaluación catalítica. A continuación se indican las principales técnicas de caracterización utilizadas. Cabe mencionar que el Grupo de Catálisis de la UPTC, cuenta con la colaboración de diferentes centros de Investigación como la Universidad de Concepción – Chile y el Instituto de Catálisis y Petroquímica de Madrid.



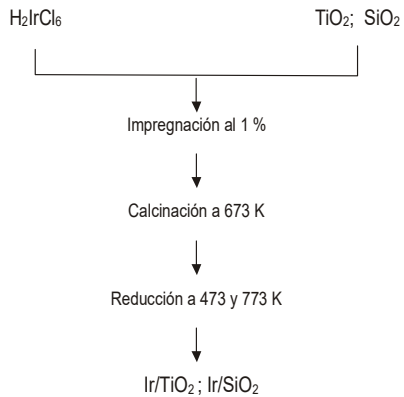


Figura 5. Método de preparación de catalizadores monometálicos Ir/TiO<sub>2</sub>; Ir/SiO<sub>2</sub>.

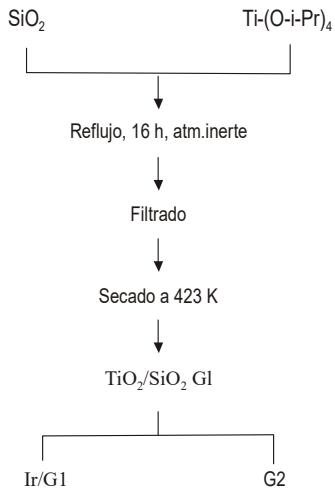


Figura 6. Método de preparación de catalizadores con soportes mixtos TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

**2.2.1 Determinación de superficie específica y porosidad:** se determinó por adsorción física de  $N_2$ , empleando un equipo comercial de adsorción-desorción Micromeritics ASAP 2010. Esta técnica brinda información a cerca del área superficial y la distribución de tamaños de poro en el catalizador.

**2.2.2 Difracción de rayos X (DRX):** mediante esta técnica se obtuvo información de posibles fases presentes y cristalinidad de las muestras. Se usó de un difractómetro Broker Advanced D8.

**2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM):** por esta técnica se determinó el tamaño de cristal metálico en un microscopio Tecnai 20.

### 2.3 Evaluación de la Actividad Catalítica

Las reacciones de hidrogenación de los diferentes aldehídos a,b-insaturados se llevó a cabo en un reactor tipo batch (Figura 7), con solución 0.01M de aldehído Merck 99%, (citrál, acroleína, crotonaldehído o furfural), con solvente heptano, durante 7 h de reacción, a 363 K y 90 bar, en atmósfera de  $H_2$  y 0.2g de catalizador. El seguimiento de la reacción se realizó por Cromatografía de Gases en un Varian 3400, con He como gas de arrastre y columna HP-Wax (30m x 0.53mm x 1.0im) y los productos de reacción analizados por GC/MS (Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas) en Varian 3800/Saturn 2000 (Figura 8).



Figura 7. Reactor tipo Batch.



Figura 8. Sistema GC/MS (Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas)

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante el desarrollo experimental se han obtenido importantes resultados que han permitido lograr avances importantes en el campo de aplicación de la hidrogenación de aldehídos a, b-insaturados. Así en las secciones siguientes se resumen los principales avances obtenidos en este campo de investigación por el Grupo de Catálisis de la UPTC.

#### 3.1 *Caracterización de los catalizadores*

A continuación se estudian los principales resultados de caracterización, de gran relevancia para comprender los mecanismos de la reacción y de las propiedades del catalizador.

##### 3.1.1 *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)*

Las Micrografías mostradas en la figura 9, [27] muestran la morfología de catalizadores de Ir soportado, esta técnica da cuenta del tamaño de partícula de los catalizadores analizados, adicionalmente podemos observar la distribución del metal sobre el soporte, que habla de la adecuada síntesis de los catalizadores, en la fig. 9a y 9b podemos observar con claridad las partículas del metal.

3.1.2 *Difracción de Rayos X*: la figura 10 [29], muestra el Difractograma obtenido para catalizadores de Platino soportado en diferentes óxidos, ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Como puede observarse las figuras 9a y 9b, indican difractogramas característicos de muestras cristalinas, en tanto que 9c y 9d, corresponden a muestras amorfas. Lo anterior es el resultado de los soportes que transmiten sus propiedades al catalizador, así Titania y niobia son óxidos cristalinos, en tanto que sílice y alúmina son óxidos amorfos.

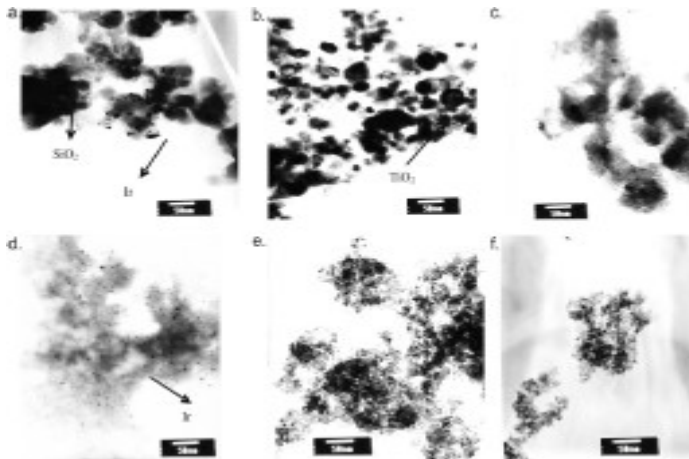


Figura 9. Micrografías de TEM a campo claro para los catalizadores estudiados; a. Ir/SiO<sub>2</sub>; b. Ir/TiO<sub>2</sub>; c. Ir/G1 HT; d. Ir/G2 HT; e. Ir/G3 HT; f. Ir/G4 HT.

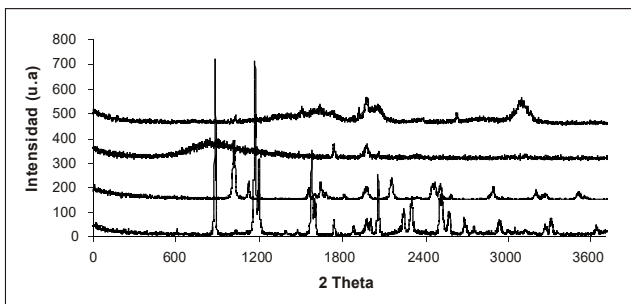


Figura 10. DRX para catalizadores de Pt soportado reducidos a alta temperatura (HTR). a. Pt/TiO<sub>2</sub>; b. Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; c. Pt/SiO<sub>2</sub>; d. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La tabla 1 [27] indica los principales resultados derivados de la caracterización de catalizadores de Ir soportado, por Quimisorción de Hidrógeno de donde se deriva la relación H/M (Hidrógeno/Metal) útil para determinar los sitios activos en el catalizador, así puede observarse que el catalizador con mayor relación H/Ir, indica una mayor cantidad de sitios hidrogenantes. La superficie específica de los catalizadores indica que los catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>, tienen mayor área superficial que los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>, lo que se explica en función de la alta porosidad de la sílice, de igual manera en los catalizadores soportados en el óxido mixto TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub> (Serie G), se observa un aumento en el área superficial, dada la combinación de estos dos óxidos. Los análisis TEM, indican un tamaño de partícula metálica homogéneo para los catalizadores analizados, excepto para Ir/SiO<sub>2</sub>, donde se ve un incremento de los valores, debido posiblemente a la formación de clusters metálicos durante la síntesis del catalizador.

Tabla 1. Relación H/Ir, Superficie específica, Tamaño de partícula para catalizadores de Ir soportado.

Catalizador	H/Ir	SBET, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	dTEM (nm)
Ir/SiO <sub>2</sub> LT	0,020	290	3,1
Ir/TiO <sub>2</sub> LT	0,090	39	1,2
Ir/G1 LT	0,390	283	1,2
Ir/G2 LT	0,250	273	1,4
Ir/G3 LT	0,260	271	1,3
Ir/G4 LT	0,270	254	1,3
Ir/SiO <sub>2</sub> HT	0,186	290	3,2
Ir/TiO <sub>2</sub> HT	0,030	39	1,3
Ir/G1 HT	0,026	280	1,3
Ir/G2 HT	0,043	273	1,4
Ir/G3 HT	0,086	261	1,3
Ir/G4 HT	0,017	253	1,3

### 3.2 Evaluación de la Actividad Catalítica

La evaluación de la actividad catalítica brinda importante información a cerca del comportamiento de los catalizadores, en determinada reacción de hidrogenación, de esta manera logra establecerse la eficiencia del catalizador para transformar el aldehído insaturado al producto de interés, el alcohol insaturado. Principalmente se analizan tres aspectos principales: Porcentaje de Conversión del reactivo en productos;

Actividad inicial, que hace referencia a la actividad de los catalizadores durante las primeras horas de reacción y TOF (Turn Over Frequency), que se refiere a las moléculas transformadas por sitio activo. Entonces es con estos parámetros con los que logra establecerse cual de los catalizadores preparados y evaluados resulta más adecuado para hidrogenar determinada molécula de aldehído.

La figura 11 muestra las gráficas relacionadas con la evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para la hidrogenación de diferentes aldehídos estudiados. Podemos observar que a medida que aumenta el tiempo de reacción, lo hace también el porcentaje de conversión, lo que indica que los catalizadores analizados en cada caso son activos en la reacción de hidrogenación. Cada uno de los catalizadores evaluados permitió obtener porcentajes de conversión aceptables en las reacciones donde fueron utilizados, sin embargo se prefieren catalizadores que exhiban altos niveles de conversión, actividad y selectividad, como se verá más adelante.

La tabla 2, que se muestra a continuación, presenta los principales resultados derivados de la evaluación de la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de aldehídos como acroleína, crotonaldehído, furfural y citral [20,27,29]. Vale la pena notar que solo se indican los catalizadores que resultaron activos y selectivos en las reacciones evaluadas. Se toma el catalizador Ir/SiO<sub>2</sub> LT, como catalizador de referencia, dado que el soporte sílice no interviene en la reacción catalítica y este no está influenciado por la temperatura de reducción, lo que permite observar la diferencia con los demás ensayos. Las letras HT y LT, indican la temperatura de reducción a la que fueron sometidos los catalizadores alta (773 K) y baja (473 K) temperatura respectivamente.

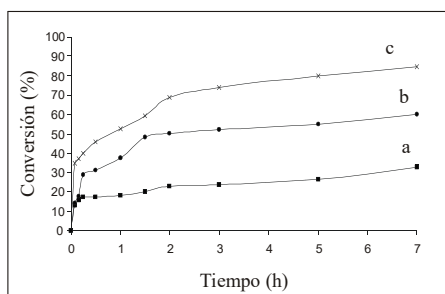


Figura 11a. Evolución de la conversión en la hidrogenación de acroleína sobre catalizadores de Ir soportado. a. Ir/G; b. Ir/SiO<sub>2</sub>; c. Ir/TiO<sub>2</sub>.

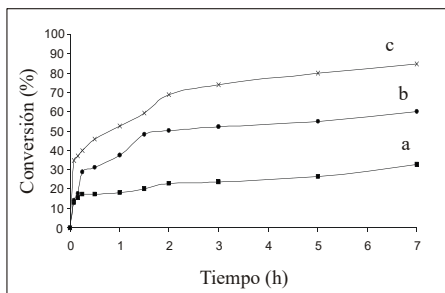


Figura 11b. Evolución de la conversión en la hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores de Ir soportado. a. Ir/SiO<sub>2</sub>; b. Ir/TiO<sub>2</sub>; c. Ir/G<sub>4</sub>

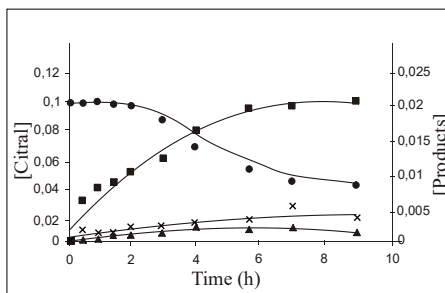


Figura 11c. Evolución de la conversión de citral sobre catalizadores de Ir soportado. a) Citral b) Geraniol + Nerol c) Citronelol d) Acetales + Hemiacetales.

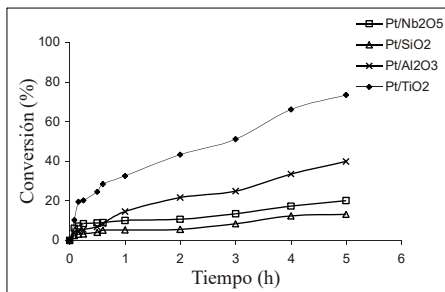


Figura 11d. Evolución de la conversión de furfural sobre catalizadores de Pt soportado.

Tabla 2. Cuadro comparativo resultados de evaluación de la actividad catalítica para la hidrogenación de acroleína, crotonaldehído, furfural y citral sobre catalizadores metálicos soportados (Resultados reportados a 1 h de reacción).

Aldehído	Catalizador	Conversión (%)	Actividad Inicial ( $\mu\text{mols}^{-1}\text{g}^{-1}$ )	TOF ( $\text{s}^{-1}$ )	Producto de interés	Selectividad (%)
Acroleína	Ir/SiO <sub>2</sub> LT	4.1	0.2	0.3	Alcohol Alílico	100
	Ir/TiO <sub>2</sub> LT	25.5	5.3	1.2		
	Ir/TiO <sub>2</sub> HT	37.7	10.1	6.5		
Crotonal-dehído	Ir/SiO <sub>2</sub> LT	14.9	11.0	0.3	Alcohol Crotilico	100
	Ir/TiO <sub>2</sub> LT	22.3	22.0	1.14		
	Ir/TiO <sub>2</sub> HT	37.7	23.9	6.5		
	Ir/G <sub>1</sub> HT	52.4	58.3	66.0		
Furfural	Pt/SiO <sub>2</sub> LTR	3,4	0,05	0,005	Furfuril alcohol	100
	Pt/TiO <sub>2</sub> HTR	25,7	1,0	0,12		100
	Pt/TiO <sub>2</sub> LTR	19,0	0,7	0,05		100
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> HTR	16,1	0,6	0,01		42 (acetales)
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LTR	24,2	0,9	0,02		85 15 (acetales)
					67 33 (acetales)	
Citral	Ir/SiO <sub>2</sub> LT	3	0.065	0.006	Geraniol + Nerol	44 56 (Citronelal + Citronelol)
	Ir/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> HT	37	0.077	0.039		82 18 (Citronelal + Citronelol)

Como se puede observar los catalizadores de metal soportado en sílice, ofrecen los resultados catalíticos menos apreciables, es por esto que a partir de estos resultados se diseñan nuevos catalizadores que puedan mejorar el comportamiento catalítico en las reacciones de hidrogenación. En la tabla 2, se puede observar que los catalizadores reducidos a altas temperaturas (HT) y soportados en óxidos parcialmente reducibles como TiO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, presentan los mayores porcentajes de conversión, actividad y selectividad. Este ha sido quizá uno de los mayores aportes a la investigación realizado por el Grupo de Catálisis de la UPTC, pues el comportamiento exhibido por estos catalizadores se atribuye principalmente al denominado efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction), el cual se describe como una fuerte interacción entre el metal



y el soporte, donde especies parcialmente reducidas del soporte migran sobre los cristalitos metálicos, cargando positivamente la superficie del catalizador, permitiendo orientar la molécula de aldehído de tal manera que se hidrogene preferencialmente el enlace C=O, que lleva a un aumento en la selectividad hacia el alcohol insaturado y en factores como conversión actividad y TOF. De manera general, podemos observar que los catalizadores analizados presentan una selectividad hacia el producto de interés el correspondiente alcohol insaturado, de cerca del 100%, en algunos casos la selectividad disminuye por acción de la acidez del soporte que lleva a reacciones laterales que derivan en la obtención de productos de reacción secundarios.

#### 4. CONCLUSIONES

- Resultados de caracterización por Quimisorción de H<sub>2</sub> y XPS, permitieron confirmar que los óxidos parcialmente reducibles presentan el efecto SMSI en los catalizadores reducidos a alta temperatura (773 K).
- El efecto SMSI generado en los catalizadores (HT) favorece de manera importante el comportamiento catalítico, tanto en la hidrogenación los aldehídos analizados.
- Los resultados de la evaluación catalítica logrados por el Grupo de Catálisis en sus investigaciones han permitido incrementar de manera importante la selectividad hacia los diferentes productos de interés buscados, en tiempos de reacción muy cortos y con la posibilidad de reutilizar los materiales catalíticos. Lo anterior, sin duda permitirá a futuro escalar a procesos industriales las metodologías de laboratorio aplicadas actualmente en el Grupo.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] CLAUS, P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysis. *Appl. Catal.*, 291, 222-229, 2005.
- [2] Groling, J, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, seventh ed, Wiley-VCH, Weinheim. Available: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/>. Electronic Release. 2003.
- [3] CLAUS, P. Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds *Topics Catal.*, 5, 51-62, 1998.
- [4] R. ZANELLA, C. LOUIS, S. GIORGIO, R. TOUROUDE. Crotonaldehyde

- hydrogenation by gold supported on  $\text{TiO}_2$ : structure sensitivity and mechanism, *J. Catal.* 223 (2004) 328–339.
- [5] J.J. BAILIE, G.J. HUTCHINGS. Promotion by sulfur of Ag/ZnO catalysts for the hydrogenation of but-2-enal, *Catal. Commun.* 2 (2001) 291–294.
- [6] J.J. BAILIE, H.A. ABDULLAH, J.A. ANDERSON, Hydrogenation of but-2-enal over supported Au/ZnO catalysts, *PCCP* 3 (2001) 4113–4121.
- [7] J.J. BAILIE, G.J. HUTCHINGS. Promotion by sulfur of gold catalysts for crotyl alcohol formation from crotonaldehyde hydrogenation, *Chem. Commun.* (1999) 2151–2152.
- [8] M BRON, D TESCHNER, A KNOP-GERICKE, B STEINHAEUER. CLAUS P. (2005). Bridging the pressure and materials gap: in-depth characterisation and reaction studies of silver-catalysed acrolein hydrogenation. *J. Catal.* 234 (2005) 37–47.
- [9] C HOANG-VAN, O ZEGAOUI. Studies of high surface area Pt/MoO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> catalysts for selective hydrogenation reactions. II. Reactions of acrolein and allyl alcohol. *J. Catal.* 236 (1999) 39–47.
- [10] F HAASS, M BRON, H FUESS, P CLAUS.. In situ X-ray investigations on AgIn/SiO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 318 (2007) 9–16.
- [11] H ROJAS, J MURCIA, G BORDA. P REYES, R ROJAS. Hidrogenación de Crotonaldehído sobre catalizadores Ir/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *DYNA*. No.157: Año 76. (2009).173 -180.
- [12] E GEBAUER, J GRAMS, E SZUBIAKIEWICZ, J FARBOTKO, R TOUROUDE and J RYNKOWSKI. Pt/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts selective hydrogenation of crotonaldehyde, *Jour. Catal.*, 30, 1–14, 2007.
- [13] Y PEI, P GUO, M QIAO, 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.
- [14] M BARTÓK, Á MOLNÁR, S PATAI. En: *The Chemistry of Double-Bonded. Functional Groups*. New York. Suppl. A3, Wiley.1997. chap. 16.
- [15] P GALLEZOT, D RICHARD. 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.

- [16] V PONEC, On the role of promoters in hydrogenations on metals;  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones, *Appl. Catal. A*, 149, 27-48, 1997.
- [17] C JEFFREY, S.CHENG and C LAI. Boron nitride supported Pt/Fe catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde, *Appl. Catal. A: Gen.*, 314, 233-239, 2006.
- [18] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G and REYES P. Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal.*, 248, 59-65, 2003.
- [19] 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.
- [20] ROJAS, H., BORDA, G., MURCIA, J.J., FIERRO, J.L.G., REYES, P. and OPORTUS, M. Hydrogenation of citral on Ir/SiO<sub>2</sub> catalysts. Effect of the addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on surface and catalytic properties. *React. Kinetic. Catal. Lett.*, 92, 369 - 376, 2007.
- [21] ROJAS, H., BORDA, G., REYES, P., CASTAÑEDA, J. AND FIERRO, J.L.G. Synthesis, characterization and catalytic behavior of the Ir/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> system in the citronellal hydrogenation. *J.Chil.Chem.Soc.*, Vol. 53. No.2, 1393 - 1397, 2008.
- [22] ROJAS, H., FIERRO, J.L.G and REYES P. The solvent effect in the hydrogenation of citral over Ir and Ir-Fe/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J.Chil Chem. Soc.*, Vol.52, No.2, 1155-1159, 2007.
- [23] R.S. RAO, R.T.K BAKER and M.A VANNICE., *Catal. Lett.* 60 (1999) 51-57.
- [24] J. KIJENSKI, P. WINIAREK, T. PARYJCZAK, A. LEWICKI, A. MKOLAJSKA, *Appl. Catal. Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol A: Gen.* 233 (2002) 171-182.
- [25] B.M. NAGARAJA, V. S. KUMAR, V. SHASIKALA, A.H. PADMASRI, B. SREEDHAR. *Catal. Com.* 4 (2003) A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol 287-293.
- [26] H.Y. ZHENG, Y.L. ZHUA, B.T. TENG, Z.Qi. BAI, C.H. ZHANG, H.W. XIANG,

- Y.W.Li. J.Mol. Catal. Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran A: Chem. 246 (2006) 18–23.
- [27] JOSÉ JOBANNY MARTÍNEZ ZAMBRANO. Trabajo de grado para optar el título de MsC. En Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Colombia. 2008.
- [28] H HOFFMAN, P STAUDT, T COSTA, C MORO and E.BENVENUTTI, (2002). FTIR study on the electronic metal support interactions on platinum dispersed on silica modified. *Surf. Interface Anal.* 33, 631.
- [29] H. ROJAS, G. BORDA, J. MURCIA, P. REYES y W. SISSA. Hidrogenación de Furfural sobre catalizadores de Platino soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Prospectiva Científica Año 3, Ed. 3. 2007. p.p. 27 -35.*