

OBTENCION DE ISOPULEGOL SOBRE CATALIZADORES DE Ir/Nb₂O₅/SiO₂. APROXIMACION CINETICA

ISOPULEGOL OBTAIN OVER Ir/Nb₂O₅/SiO₂ CATALYST. KINETIC APPROACH

HUGO ROJAS

Grupo de Catálisis Universidad pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja. Boyacá. E-mail: hrojas@udec.cl.

JUAN CARLOS CASTAÑEDA

Grupo de Catálisis Universidad pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja. Boyacá. E-mail: jccmdm@gmail.com

PATRICIO REYES

Grupo de Catálisis por Metales, Universidad de Concepción, Chile. E-mail: preyes@udec.cl

Recibido para revisar Junio 17 de 2009, aceptado Octubre 17 de 2009, versión final Enero 20 de 2010

RESUMEN: La cinética de la conversión de citronelal hacia isopulegol sobre el catalizador se realizó en un intervalo de temperaturas de 303 – 343 K, presión de hidrógeno de 0.62 a 0.20 MPa y concentraciones de citronelal de 0.1M a 0.025 M. Los resultados indican que el catalizador de Iridio soportado en Nb₂O₅-SiO₂ induce la selectividad hacia isopulegol debido a una alta acidez superficial y la presencia de sitios metálicos. Para evitar limitaciones de transferencia de masa se utilizó una agitación vigorosa y pequeñas cantidades de catalizador (0.05 g). El análisis de las velocidades iniciales de reacción proporcionó un orden 1 con respecto a la concentración y orden cero con respecto a la presión. Se explican los resultados usando un modelo de reacciones complejas de primer orden.

PALABRAS CLAVE: Citronelal, Isopulegol, Citronelol, Acidez y Cinética.

ABSTRACT: Kinetics of Citronellal conversion to isopulegol over catalyst was performed in a range of temperature 303 - 343 K, a hydrogen pressure 0.62 - 0.20 MPa and a citronelal concentrations at 0.1M to 0.025 M. The results indicate that the catalyst of Iridium supported over SiO₂-Nb₂O₅ induces selectivity towards isopulegol due to high acidity and the presence of surface metal sites. To avoid mass transfer limitations were used a vigorous agitation and small amounts of catalyst (0.05 g). The analysis of rates reaction provided an initial order 1 with respect to concentration and zero order with respect to pressure. Results are explained using a model of complex reactions of the first order.

KEYWORDS: Citronellal, Isopulegol, Citronellol, Acidity and Kinetics.

1. INTRODUCCIÓN

La hidrogenación catalítica de citronelal hacia isopulegol o mentol, es en química fina una reacción relevante por los valiosos productos que de esta se derivan, ya que encuentran amplia aplicación en la industria farmacéutica y de

alimentos [1,2]. La selectividad hacia uno de estos productos depende de las características del catalizador, aun más cuando este tipo de reacción representa dentro de la química moderna un reto de quimio y regioselectividad [3].

La acidez del catalizador juega un papel esencial ya que conduce a la isomerización de la molécula hacia un intermediario cíclico como es el isopulegol y la posterior hidrogenación metálica que resulte en la formación de mentol [4,5]. Metales, soportados, óxidos, óxidos soportados, y complejos organometálicos soportados son los catalizadores empleados. Se conoce que la actividad y selectividad de un catalizador heterogéneo depende de las propiedades intrínsecas de sus componentes, de la estructura física del catalizador y de las condiciones de reacción [6]. Una variedad de efectos metal-soporte pueden ocurrir, además la superficie ácida muy pronunciada pueden alterar las propiedades adsorptivas y/o el comportamiento catalítico [7]. Metales soportados sobre óxidos parcialmente reducibles han demostrado una alta selectividad hacia los alcoholes insaturados [8,9], debido al comportamiento SMSI (fuerte interacción metal soporte) que exhiben estos sistemas catalíticos. Este fenómeno que ocurre a alta temperatura de reducción (773 K), describe la disminución en la cantidad de hidrógeno quimisorbido cuando especies del óxido parcialmente reducido como Nb_2O_5 y TiO_2 se localizan sobre la superficie del metal [8]. Sin embargo estos óxidos parcialmente reducibles como Nb_2O_5 , presentan una baja área superficial [10,11], una solución es la dispersión de estos óxidos en forma de monocapa sobre óxidos inertes que exhiben elevadas áreas superficiales pudiendo incrementarse el efecto SMSI. Metales soportados sobre óxidos binarios de Nb/Si podrían resultar ser materiales catalíticos interesantes en la transformación de citronelal a isopulegol, que implica una reacción que involucra sitios ácidos y metálicos [4]. Como el citronelal tiene dos carbonos proquirales que se convierten en centros asimétricos en el producto, se forman diferentes isómeros de isopulegol [12]. Características importantes de la niobia tales como acidez, estabilidad térmica y la capacidad para generar el bien conocido efecto de SMSI se han divulgado.

El objetivo de la hidrogenación de aldehídos insaturados es obtener el alcohol insaturado por lo cual tendrá que hidrogenarse el grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ y mantener el enlace olefínico

$\text{C}=\text{C}$. Catalizadores de metales nobles depositados sobre soportes inertes presentan generalmente una selectividad muy baja hacia el alcohol y se realizan diversos esfuerzos para mejorar la selectividad a través del estudio de efectos de soporte, naturaleza del metal, adición de promotores, etc. Se ha reportado que catalizadores con propiedades ácidas son los más utilizados para la transformación de citronelal a isopulegol por medio de una hidrogenación del grupo carbonilo y ciclización de la molécula [3]. Catalizadores de Iridio soportado han revelado ser sólidos efectivos en la hidrogenación selectiva de aldehídos α , β insaturados hacia su correspondiente alcohol arílico [13].

2. EXPERIMENTAL

Se preparó un catalizador de Ir soportado sobre un óxido mixto $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, obtenido por anclado de etóxido de niobio (Aldrich 99,98 %) sobre la sílice (Grace Davidson de 280 m^2/g) manteniendo en reflujo por 12 horas, con posterior secado en vacío a 423 K y calcinación a 673 K por 4 horas. La cantidad de etóxido de niobio requerido para la impregnación fue basada en el cálculo teórico para obtener una monocapa del óxido parcialmente reducible sobre la sílice [14]. El componente metálico se depositó por impregnación del soporte (óxido mixto Nb-Si) con una solución acuosa de H_2IrCl_6 en cantidad adecuada para generar un 1% en peso de iridio. El sólido se redujo en H_2 a 773 K (HTR: alta temperatura de reducción) previo a su caracterización o empleo catalítico.

Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en campo claro y oscuro fueron obtenidas en un equipo JEOL modelo JEM-1200EXII, para determinar tamaño de partícula. La superficie específica (SBET) se determinó mediante adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Los estudios de quimisorción de H_2 se efectuaron a 298 K en el mismo equipo. Pruebas de acidez superficial fueron llevadas a cabo por TPD- NH_3 previa prerreducción a 393 K.

Las reacciones se realizaron en fase líquida en un reactor tipo Batch, previa prerreducción del catalizador. Se analizó el efecto de las variables de reacción (presión, concentración, temperatura

y masa de catalizador) para lo cual una variable fue modificada mientras las otras se mantenían constantes. El efecto de la presión de H₂ se estudio en un intervalo de 0,2 MPa a 0,62 MPa, la concentración de citronelal de 0,025 a 0,1 M y la temperatura desde 303 K a 343 K. La reacción fue seguida en un cromatógrafo de gases Varian 3400, con una columna HP-Wax (30m, 0.53 mm, 1.0 µm de película), helio como gas de arrastre y FID como detector. Los diferentes productos fueron confirmados en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas Varian 3800-Saturn 2000).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Transformación de citronelal.

Los productos obtenidos en los ensayos cinéticos de hidrogenación de citronelal sobre catalizadores de Ir corresponden tanto a la ciclización del anillo como a la hidrogenación del grupo carbonilo (figura 1). La ciclización de citronelal a isopulegol conduce a la formación de distintos estereoisómeros; (-) isopulegol seguido de (+)isopulegol y citronelol fueron los principales productos detectados. Para facilitar el estudio cinético en el presente trabajo se sumaron las áreas cromatográficas de cada uno de los estereoisómeros y se reporto como isopulegoles totales.

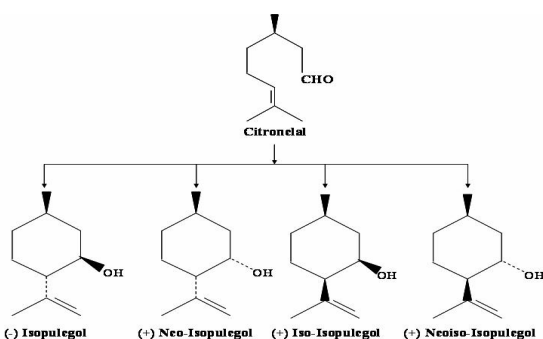


Figura 1. Reacción de citronelal sobre el catalizador de Ir.

Figure 1. Citronellal reaction over Ir catalyst.

La figura 2 muestra el comportamiento encontrado para el catalizador utilizado. Se observa que resulta altamente selectivo hacia

isopulegol, indicando que la cantidad de niobia depositada sobre la sílice (2,54% en peso) es necesaria para conducir a la obtención de un intermediario que es el citronelol obtenido por la hidrogenación del grupo carbonilo y el isopulegol obtenido por la ciclización e isomerización del intermediario citronelol.

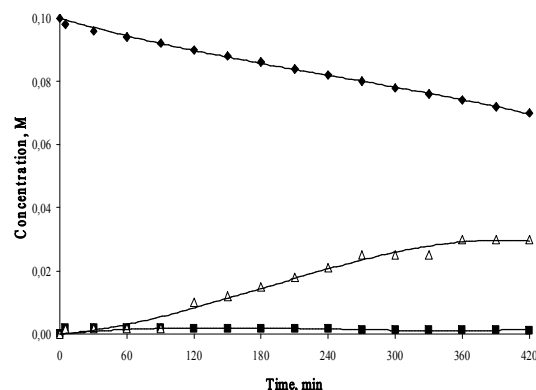


Figura 2. Transcurso de la reacción a 343 K y 0,62 Mpa. Composición vs Tiempo; Ir/Nb₂O₅/SiO₂. (♦) Citronelal, (Δ) isopulegoles e (■) Intermediario Citronelol.

Figure 2. Reaction Course. Concentration vs Time; Ir/Nb₂O₅/SiO₂. (♦) Citronellal (Δ) isopulegols and (■) Citronellol Intermediate.

3.2 Caracterización del Catalizador.

Los resultados de caracterización presentados se presentan en la tabla 1, superficie específica, tamaño de partícula obtenido por TEM, el efecto SMSI (relación H/Ir) y la acidez del catalizador. El área del soporte (sílice) es de 295 m²/g y la niobia posee una baja área superficial (8.1 m²/g) consistente con una alta cristalinidad y ausencia de meso y microporos. Al depositar niobia el área superficial del soporte disminuye hasta 238 m²/g debido cobertura de una monocapa de niobia en forma de parches sobre la sílice presentando un bloqueo parcial de la estructura porosa. Este hecho fue concluido en un trabajo anterior donde se estudió el efecto del enriquecimiento de niobia en los catalizadores de Ir/Nb₂O₅-SiO₂ en la hidrogenación de citronelal [12].

Tabla 1. Características del catalizador de Ir
Table 1. Characteristics of Ir catalyst

Catalizador	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	H/Ir	D_{tem} nm	NH_3 , $mmol g^{-1}$
Ir/Nb-Si	238	0,04	2,8	359

La relación H/Ir es baja debido al efecto SMSI ya que el Nb_2O_5 es un óxido parcialmente reducible y que a altas temperaturas de reducción la niobia es capaz de generar este efecto. El tamaño de partícula de 2.8 nm no se atribuye a sinterización de los cristales metálicos. TPD de NH_3 fue usado para evaluar la acidez superficial del catalizador. Se puede observar una acidez superficial notable que puede ser atribuida a sitios Si-O-Nb, encontrando una fuerte interacción entre la niobia y la sílice. En catalizadores de Ir soportados en sílice la fuerza ácida se da preferencialmente sobre sitios Bronsted, Sin embargo para catalizadores soportados en óxidos mixtos de Nb-Si tanto acidez Lewis como Brønsted se presenta [15].

Un mecanismo ampliamente aceptado para la formación de isopulegol es la eno-ciclización. La enolización ocurre con el doble enlace y el grupo carbonilo. Se sugiere que especies SMSI ($Ir^{\delta+}$) dirigen la molécula hacia el grupo carbonilo, pero es posible que la enolización ocurra de forma alterna, esto explicaría porque se obtuvo una alta proporción de isopulegol en este catalizador. Maki Arvela et al [16], señala que en catalizadores soportados en SiO_2 la estereoselectividad hacia el isopulegol es independiente de los sitios ácidos Lewis como también del área superficial específica del catalizador, por tanto cualquiera sea el soporte en el que se presente cierto tipo de acidez conducirá a la producción de isopulegol. Es decir, en catalizadores de Ir/ SiO_2 la formación de isopulegolos se asocia a la acidez Brønsted del soporte, en el catalizador de Ir soportado sobre Nb_2O_5/SiO_2 la formación de isopulegol no implica necesariamente la formación del carbocatión como lo señala Fuentes y es posible la formación de un enol que posteriormente se cicla hacia isopulegol y puede competir con los sitios activos predominantes que en este caso son los sitios SMSI $Ir^{\delta+}$. Debido a los resultados

obtenidos en este catalizador de Ir soportados en Nb-Si donde la selectividad se conduce a isopulegol se procedió a realizar el estudio cinético sobre este sistema.

3.3 Aproximación Cinética.

3.3.1 Efecto de la Masa del Catalizador

Las reacciones fueron llevadas a cabo en ausencia de limitaciones por transferencia de masa que pueden influenciar las velocidades de reacción, como lo indican los resultados cinéticos obtenidos a diferentes masas de catalizador (figura 3), de igual manera para evitar limitaciones de transporte de masa interna la agitación y el tamaño de partícula fueron establecidas en 1000 rpm y 100 mallas, respectivamente.

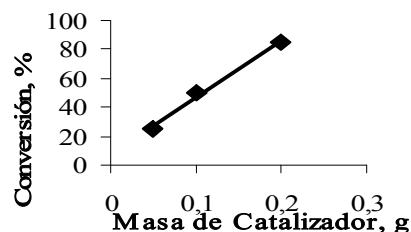


Figura 3. Efecto de la masa sobre catalizadores de Ir/ Nb_2O_5/SiO_2

Figure 3. Mass effect over Ir/ Nb_2O_5/SiO_2 catalyst

3.3.2 Efecto de la Concentración de Citronelal.

Varias concentraciones iniciales fueron estudiadas para analizar el efecto de la concentración de citronelal y determinar el orden de la reacción sobre el catalizador Ir/ Nb_2O_5/SiO_2 . La figura 4 muestra que el consumo de citronelal es proporcional a la cantidad de reactivo adicionado. Un orden cercano a 1 fue encontrado con respecto a la concentración inicial de citronelal. La metodología para calcular el orden de reacción se basó en el método de actividades iniciales, el cual supone que en los primeros tiempos de reacción no hay formación de productos que compitan con los sitios activos del catalizador.

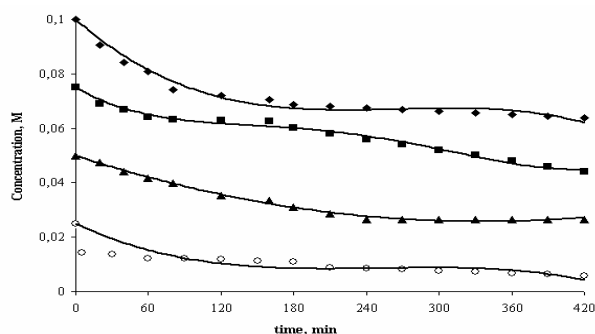


Figura 4. Efecto de la concentración inicial en la hidrogenación de citronelal sobre Ir/Nb₂O₅/SiO₂ (◆) 0.1 M; (■) 0.075 M; (▲) 0.05 M; (○) 0.025 M.

Figure 4. Concentration initial effect in the citronellal hydrogenation over Ir/Nb₂O₅/SiO₂ (◆) 0.1 M; (■) 0.075 M; (▲) 0.05 M; (○) 0.025 M.

3.3.3 Efecto de la presión parcial de H₂.

El efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la velocidad de la reacción fue estudiada en el rango de 0,2 Mpa a 0,62 MPa mientras se mantenía constante la concentración inicial de citronelal (0,1 M) y temperatura de 343 K. Los resultados se muestran en la figura 5. Se observa que a una menor presión no hay un cambio notable en la conversión. El orden determinado con respecto a la presión parcial de hidrógeno asumió un valor de 0 para el catalizador Ir/Nb₂O₅/SiO₂ calculado según el método de velocidades iniciales.

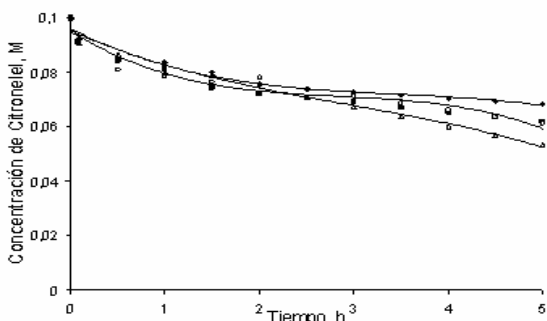
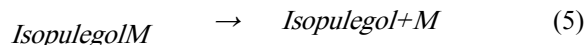
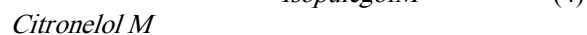
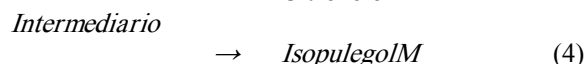
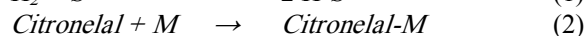
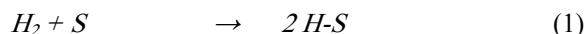


Figura 5. Efecto de la presión parcial de hidrógeno en la hidrogenación de citronelal sobre Ir/Nb₂O₅/SiO₂. (◆) 0.62 MPa (■) 0.48 MPa; (Δ) 0.34 MPa; (○) 0.20 MPa.

Figure 5. Effect of hydrogen partial pressure in the citronellal hydrogenation over Ir/Nb₂O₅/SiO₂. (◆) 0.62 MPa; (■) 0.48 MPa; (Δ) 0.34 MPa; (○) 0.20 MPa.

3.3.4 Modelo cinético para el catalizador Ir/Nb₂O₅/SiO₂.

Se puede establecer que la obtención de isopulegol se encuentra dentro del grupo de reacciones complejas, las cuales el mecanismo de reacción envuelve procesos elementales, en este caso el primer producto de reacción que es el intermediario citronelol, obtenido por la hidrogenación del grupo carbonilo del citronelal por sitios metálicos del catalizador, es el reactivo para obtener el producto final isopulegol, esta reacción se conoce como consecutiva. Este mecanismo fue propuesto para describir la transformación de citronelal, debido a las distintas reacciones que ocurren. Una secuencia catalítica que describe todas las etapas se muestra a continuación:



De acuerdo a esta secuencia solamente las dos primeras etapas de adsorción de reactivos se consideran en cuasiequilibrio (QE), estas etapas dan átomos de H y especies citronelal adsorbidas en dos diferentes sitios; un sitio ácido (M), presente en el soporte que favorece la isomerización del isopulegol y un sitio metálico hidrogenante SMSI Ir^{δ+}(S) necesario para la hidrogenación del grupo carbonilo del citronelal que conduce a la formación del intermediario citronelol que es el primer producto de la reacción. Las etapas 3, 4 y 5 describen la transformación que ocurre a través de un intermediario citronelol adsorbido con la posterior formación de isopulegol adsorbido. El mecanismo complejo más sencillo es el formado por dos reacciones consecutivas de primer orden (figura 6):

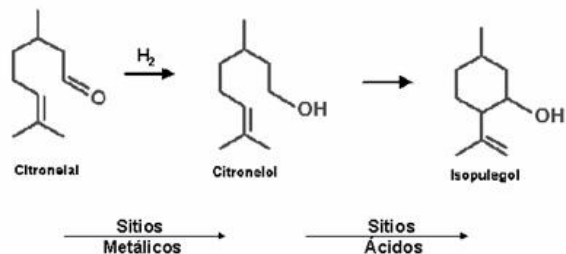


Figura 6. Obtención de isopulegol por transformación de citronelal y formación del intermediario citronelol

Figure 6. Isopulegol obtain for citronellal transformation and citronellol intermediate formation



O sea:



Las ecuaciones de velocidad para el citronelal (A) y para el intermediario Citronelol (B) son:

$$-\frac{d[\text{Citronelal}]}{dt} = K_1[\text{Citronelal}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Intermediario Citronelol}]}{dt} = k_1[\text{Citronelal}] - k_2[\text{Intermediario Citronelol}] \quad (2)$$

La primera reacción está gobernada por una ley de primer orden:

$$\frac{d[\text{Intermediario Citronelol}]}{dt} = k_1[\text{Citronelal}]_0 e^{-k_1 t} - k_2[\text{Intermediario Citronelol}] \quad (4)$$

La ecuación (4) indica que el intermediario citronelol se forma a medida que el citronelal se consume siguiendo una reacción de primer orden por la hidrogenación del grupo carbonilo del citronelal.

Si se considera que inicialmente $[\text{Intermediario Citronelol}]_0 = 0$ y $[\text{isopulegol}]_0 = 0$, la integración de la ecuación diferencial conduce a:

$$[\text{Intermediario Citronelol}] = \frac{[\text{Citronelal}]_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5)$$

Y como:

$$[\text{isopulegol}] = [\text{Citronelal}]_0 - [\text{Citronelal}] - [\text{Intermediario Citronelol}] \quad (6)$$

Resulta:

$$[\text{isopulegol}] = [\text{citronelal}]_0 \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \quad (7)$$

Se puede establecer que $k_2 \gg k_1$, resulta:

$$[\text{isopulegol}] = [\text{citronelal}]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

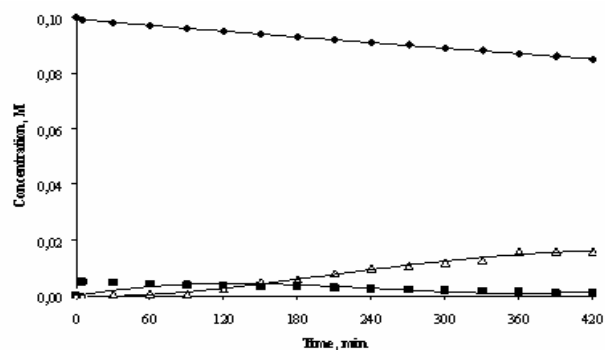


Figura 7. Evolución de la obtención de isopulegol a 303 K. (♦) Citronelal; (■) Intermediario Citronelol y (Δ) Isopulegol.

Figure 7. Obtaining isopulegol and intermediate evolution at 303 K. (♦) Citronellal; (■) Citronellol intermediate and (Δ) Isopulegol.

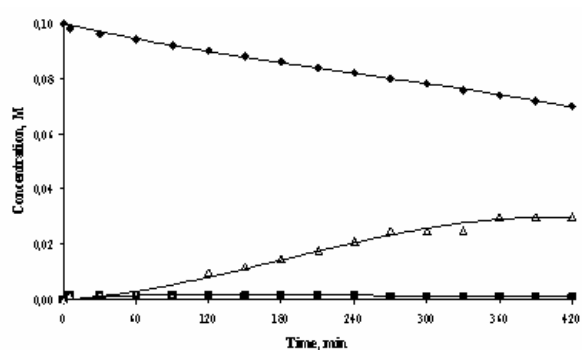


Figura 8. Evolución de la obtención de isopulegol a 323 K. (♦) Citronelal, (■) Intermediario Citronelol y (Δ) Isopulegol.

Figure 8. Obtaining isopulegol and intermediate evolution at 323 K. (♦) Citronellal, (■) Citronellol intermediate and (Δ) Isopulegol.

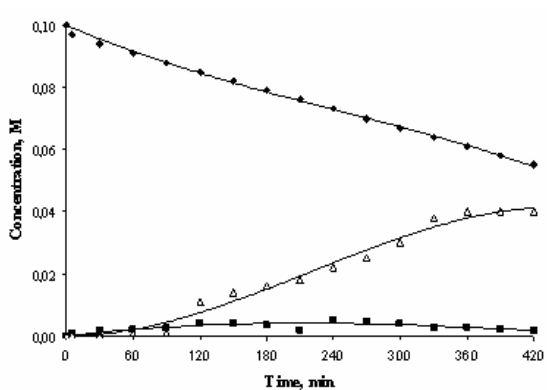


Figura 9. Evolución de la obtención de isopulegol a 343 K. (♦) Citronelal, (■) Intermediario Citronelol y (Δ) Isopulegol.

Figure 9. Obtaining isopulegol and intermediate evolution at 343 K. (♦) Citronelal, (■) Citronellol Intermediate and (Δ) Isopulegol.

De acuerdo con el efecto de las diferentes temperaturas de reacción (figuras 7, 8 y 9) se puede establecer que el Intermediario Citronelol (B) es muy reactivo ya que la constante de velocidad de reacción k_2 es mayor que k_1 . La velocidad de consumo del citronelal será similar a la velocidad de formación de los productos, siendo la concentración del Intermediario Citronelol muy baja, mientras que la concentración del citronelal se mantiene relativamente alta, se podrá suponer que la concentración del Intermediario Citronelol es constante con el tiempo. La velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura y la energía de activación es muy cercana para ambas reacciones.

Tabla 2. Resultados del estudio cinético a diferentes temperaturas de reacción.

Table 2. Kinetic study results at different reactions temperatures.

Item	Temperatura K		
	303	323	343
K_1	4×10^{-4}	8×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-3}$
K_2	4×10^{-3}	$1,9 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$
E_{act_1} Kcal/mol	6,1		
E_{act_2} Kcal/mol	8,7		
RSS	6×10^{-4}	$1,4 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-4}$
Varianza	3×10^{-5}	$1,1 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}

En la tabla 2 se muestran los resultados del estudio cinético. Una comparación de las

concentraciones predichas por el modelo y las experimentales se muestra en la figura 10.

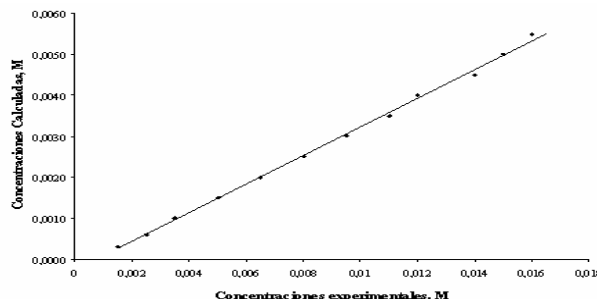


Figura 10. Comparación de las concentraciones experimentales y calculadas según el modelo descrito a diferentes condiciones de reacción.

Figure 10. Comparison of experimental and calculated concentrations using the model described at different reaction conditions.

4. CONCLUSIONES

Se evidencia una competencia entre isomerización e hidrogenación debido al efecto del soporte, soportes ácidos favorecen la isomerización produciendo isopulegoles, mientras la hidrogenación está ligada a sitios metálicos SMSI. Un modelo de reacción compleja con dos reacciones de primer orden se ajustó a los datos experimentales en soportes mixtos de Nb-Si.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a COLCIENCIAS-SENA y DIN-UPTC por financiar este proyecto N° 110948925094 y a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción Chile al Laboratorio de Catálisis por Metales, por las facilidades otorgadas.

REFERENCIAS

[1] W. YU; H. LIU; M. LIU; Z. LIU. Selective hydrogenation of citronellal to citronellol over polymer-stabilized noble metal colloids. *Reac. Func. Pol.* Vol. 44, 21-29, 2000.

- [2] E. J. LENARDÃO; G. V. BOTTESELLE; F. AZAMBUJA, G. PERIN; R.G. JACOB. Citronellal as key compound in organic synthesis. *Tetrahedron*. Vol. 63, 6671-6712, 2007.
- [3] C. MILONE; A. PERRI; A. PISTONE; G. NERI; S. CALVAGNO. Isomerisation of (+)citronellal over Zn(II) supported catalysts. *Appl. Catal. A*: Vol. 233, 151-15, 2002.
- [4] C. MILONE; C. GANGEMI; R. INGOGLIA; G. NERI; S. GALVAGNO. Role of the support in the hydrogenation of citronellal on ruthenium catalysts. *Appl. Catal. A*: Vol. 184, 89-94, 1999.
- [5] G. K. CHUAH; S. H. LIU; S. JAENICKE; L. J. HARRISON. Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids. *J. Catal.* Vol. 200, 352-359, 2001.
- [6] TAUSTER, S.J.; FUNG, S.C.; GARTEN, R.L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 170. 1978.
- [7] JEHNG, J.M., E WACHS, I.E., Symposium on New Catalytic Materials and Techniques presented at the Division Of Petroleum Chemistry, American Chemical Society. Miami Beach Meeting, 10–15 September, p.546. 1989.
- [8] P. REYES; H. ROJAS; J.L.G. FIERRO. Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. A*: Vol. 248, 59-65, 2003.
- [9] 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.
- [10] MARIA ZIOLEK. Niobium-containing catalysts—the state of the art. *Catal. Today* 78. 47–64. 2003.
- [11] KOZO TANABE. 14-11 Sonomachi, Oasa, Ebetsu-shi, Hokkaido 069-0851, Japan”.Catalytic application of niobium compounds. *Catal. Today*. Volume 78, Issues 1-4, 28 February 2003, págs. 65-77. 4th International Symposium on Group Five Compounds Bicentennial Meeting.
- [12] H. ROJAS; G. BORDA; P. REYES; J.C. CASTAÑEDA; J.L.G. FIERRO. Synthesis, characterization and catalytic behavior of the Ir/Nb₂O₅/SiO₂ system in the citronellal hydrogenation. *J. Chil. Chem. Soc.*, 53 N°2. 1464-1468. 2008.
- [13] 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.
- [14] E. I. KO; R. BAFRALI; N.T. NUHFER; N.J. WAGNER. The use of a niobia-silica surface phase oxide in studying and varying metal-support interactions in supported nickel catalysts. *J. Catal.* Vol. 95, 260-270, 1985.
- [15] XINGTAO GAO AND ISRAEL E. WACHS. Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal. Today*, Vol. 51, 233-254, 1999.
- [16] P.M.ARVELA, N. KUMAR, V. NIEMINEN, R. SJOHOLM, T. SALMI AND D.Y. MURZIN. Cyclization of citronellal over zeolites and mesoporous materials for production of isopulegol. *J. Catal.* Vol. 225, 155-169, 2004.