

## Hidrogenación de Citronelal en Sistemas Ir/SiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub> Estudio del efecto SMSI

---

Citronellal Hydrogenation in Systems Ir/SiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub>  
Effect SMSI's Study

Ricardo Cortés-Peña\*, Luis Fernando Sanabria-Guerrero\*,  
Gloria del Carmen Borda\*\*, Hugo Alfonso Rojas-Sarmiento\*\*\*

Grupo de Catálisis (GC-UPTC), Escuela de Ciencias Químicas,  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia,  
Tunja, Colombia - hurojas@udec.cl

### Resumen

Se presentan los resultados de la hidrogenación en fase líquida del citronelal, con el uso de catalizadores monometálicos de Ir/SiO<sub>2</sub> e Ir/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnación en exceso de solvente o humedad, con una solución precursora de H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> (Aldrich) y reducidos a 473 K (LT) y 773 K (HT), respectivamente. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por fisiorción de N<sub>2</sub> a 77 K, quimisorción de H<sub>2</sub> a 298 K, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados mostraron que la selectividad hacia el citronelol es mayor para el catalizador de Ir/TiO<sub>2</sub> que fue reducido a alta temperatura debido a la creación de especies TiO<sub>x</sub> que cubren la superficie de las partículas del metal, efecto conocido como SMSI. En cuanto a la conversión, los mayores porcentajes son obtenidos por los catalizadores de Ir/TiO<sub>2</sub> LT e Ir/SiO<sub>2</sub> HT a un tiempo de reacción de tres horas, debido a que los valores de quimisorción de hidrógeno son los más altos en comparación con el catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> HT, lo cual indica que sus sitios activos transforman mayor cantidad de moléculas de citronelal.

---

\* Estudiante de Química de Alimentos, UPTC

\*\* Doctora en Química, Directora del proyecto. Correo e.: gborda98@hotmail.com

\*\*\* Doctor en Química, Codirector del proyecto. Correo e.: hrojas@tunja.uptc.edu.co



## Palabras clave

Hidrogenación, Catalizadores, Citronelal, Citronelol, Conversión, Selectividad, SMSI.

## Abstract

This are the results of hydrogenation in liquid phase of the citronellal, with the use of the Ir/SiO<sub>2</sub> and Ir/TiO<sub>2</sub> monometallic catalysts, prepared by humidity or solvent excess impregnation, with a H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> (Aldrich) precursor solution and reduced at 473K (LT) and 773K (HT) respectively. The obtained catalysts were characterized by the N<sub>2</sub> to 77K physisorption, the H<sub>2</sub> to 298K chemisorption, the X Ray Diffraction (XRD) and the Transmission Electronic Microscopy (TEM).

The results showed that the selectivity towards citronellol is greater for the Ir/TiO<sub>2</sub> catalyst reduced to high temperature, due to the creation of TiO<sub>x</sub> species which cover the metal particles surface, effect known as SMSI. In regards to the conversion, the greater percentages are obtained by the Ir/TiO<sub>2</sub>LT and the Ir/SiO<sub>2</sub> HT catalysts, at a 3 hours time of reaction, because the hydrogen chemisorption values are the highest ones in comparison to the catalyst Ir/TiO<sub>2</sub>HT, which indicates that their active sites, transform the greater citronellal molecules amount.

## Key words

Hydrogenation, Catalysts, Citronellal, Citronelol, Conversion, Selectivity, SMSI.

## 1. Introducción

La hidrogenación catalítica de aldehídos insaturados es un campo importante de estudio en química fina (Claus, 1998; Ponec, 1997), debido a que con ella se pueden obtener productos de gran interés científico y alto valor agregado. Esta es una reacción común aplicada a la síntesis de productos químicos. Algunos de sus usos son la producción de alcoholes, fragancias y productos farmacéuticos, entre otros. En la industria alimentaria se emplea, básicamente, en el endurecimiento de grasas y en la obtención de compuestos aromatizantes y saborizantes para otorgar sabores frutados, miel, rosa y anisado (Furia, 2000).

Este tipo de reacciones constituyen un estudio fundamental porque presentan un problema interesante de quimio y regioselectividad. En efecto, los aldehídos insaturados pueden ser transformados a alcoholes insaturados, vía hidrogenación selectiva de sus enlaces  $C=O$ , o a aldehídos saturados, por hidrogenación exclusiva de los enlaces  $C=C$ . Ambos tipos de productos se hidrogenan consecutivamente para obtener los alcoholes saturados correspondientes. La característica deseable del catalizador es, por lo tanto, la capacidad de hidrogenar selectivamente el enlace  $C=O$  y la capacidad para evitar la formación de productos indeseados vía reacciones secundarias (Rylander, 1972).

El citronelal es un aldehído insaturado que presenta dos posibilidades de hidrogenación: el enlace  $C=C$  y el grupo  $C=O$ . Termodinámicamente, la hidrogenación del grupo  $C=O$  es difícil de lograr, debido a que tiene una energía de enlace más elevada que el enlace  $C=C$ , por lo cual se hace necesaria la utilización de catalizadores cuya hidrogenación quimio-selectiva se oriente hacia el grupo  $C=O$ , para que el efecto sea la obtención de productos de interés, como es el citronelol.

Para lograr la reacción de hidrogenación de manera selectiva se debe preparar un catalizador que polarice el grupo  $C=O$ , aumentando su reactividad hacia el hidrógeno. Simultáneamente, la actividad de hidrogenación del enlace  $C=C$  no se debería presentar en gran nivel (Augustine, 1995).

Uno de los mayores desafíos en la preparación de los catalizadores heterogéneos es lograr que el metal se encuentre altamente disperso sobre el soporte, de manera que estabilice el metal y se evite así una posible sinterización. Para lograr este objetivo el soporte debe ser estable bajo condiciones de reacción, el metal activo se debe poder regenerar, contribuyendo a evitar puntos calientes. Es probable que tenga lugar la sinterización en soportes con mayor carga de fase activa y mayor área superficial. La migración sobre partículas del metal activo de especies reducidas de soporte permite mayor cantidad de sitios polarizados y depende principalmente de la fuerza con la cual es enlazado. Si hay una interacción débil las partículas parcialmente reducidas de soporte se pueden mover a través de la superficie del metal (Augustine, 1995).



Se han seguido diversas aproximaciones para modificar las características catalíticas intrínsecas de los metales nobles, como el uso de soportes reducibles tales como TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Coloma et al., 1995) y el uso de alta temperatura de reducción (HT) y baja temperatura de reducción (LT) (Blackmond et al., 1991; Arai et al., 1997). Cuando se trabaja a alta temperatura se da un efecto electrónico, mientras que en el segundo caso (LT) se puede considerar un efecto morfológico (Hoffmann et al., 1987). La mayor selectividad observada hacia la hidrogenación de C=O fue explicada con base en diversos factores, tales como el aumento de la densidad electrónica (Gallezot & Richard, 1998; Recchia, 1999) del metal, donde se permite una transferencia de carga desde el soporte reducido hasta el metal disperso por la formación de compuestos bimetálicos o la interacción con el soporte (Yoshtake & Iwasawa, 1992), adición de modificadores (English et al., 1997; Vannice & Sen, 1989), efectos estéricos de los sustituyentes en el C=C (Ponec, 1997; Delbecq & Saulet, 1995), efecto de la presión (Claus, 1988; Claus & Honicke, 1995), variación del tamaño de partícula (Galvano et al., 1991; English et al., 1997), los efectos geométricos (Giroir-Fendler et al., 1988; Blackmond et al., 1991) y la polarización del enlace C=O, por su relación con los sitios catiónicos (Poltarzewski et al., 1986; Neri et al., 1994), los cuales son determinantes respecto de la conversión y selectividad de productos. Así, la activación del grupo C=O es debida al denominado efecto SMSI (Strong Metal-Support Interactions), que ha sido ligado a la alta temperatura de reducción del catalizador, lo cual facilita la creación de las especies TiO<sub>x</sub> que “decoran” el metal (English et al., 1992; Vannice, 1990; Haller & Resasco, 1989).

La adición de un promotor modifica las propiedades catalíticas, sin embargo, el rol de este es todavía confuso; por un lado, ha sido propuesto que se presenta una fuerte interacción de la base del metal con el promotor, incrementando la densidad electrónica de la base del metal (English, 1997), y da como resultado que la hidrogenación del enlace C=C es menos favorecida; además, se ha postulado la presencia de promotores que aumentan el número de sitios ácidos de Lewis, que pueden estar implicados en la activación del enlace C=O (Lashdaf, 2004).

En este trabajo se compara el comportamiento catalítico del Iridio en la hidrogenación de citronelal, con el uso de soportes como TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de reducción: baja temperatura de reducción (LT: 473 K) y alta temperatura de reducción (HT: 773 K). Para estudiar este comportamiento se prepararon catalizadores de Ir/TiO<sub>2</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub> (LT), Ir/TiO<sub>2</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub> (HT) para ser utilizados en reacciones de hidrogenación en fase líquida y se llevaron a cabo en un reactor Batch. La caracterización de los catalizadores incluye fisisorción de N<sub>2</sub>, quimisorción de H<sub>2</sub>, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

## 2. Experimental

### *Preparación de catalizadores monometálicos de Ir/TiO<sub>2</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub>*

Los catalizadores de Ir soportados en TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> se prepararon usando el método de impregnación con una solución acuosa de H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> y un contenido fijo del metal al 1% en peso (g). Los sólidos impregnados se secaron a 343 K por 6 h en un rotaevaporador seguido por calcinación a 573 K por 4 h. Posteriormente fueron reducidos en atmósfera de hidrógeno en un sistema de flujo a 473 K (LT) y 773 K (HT) por 2 h.

### *Evaluación catalítica*

Se realizó en un reactor Batch, la reacción se siguió por 9 horas a agitación constante (1000 rpm). Las condiciones de reacción fueron 363 K y 0,62 MPa, empleando como solvente heptano y una concentración de citronelal 0,1 M. Antes de cada estudio catalítico, se efectuó una prerreducción *in situ* a las condiciones de reacción, para eliminar cualquier posible oxidación superficial por 30 minutos a una temperatura de 90 °C. El seguimiento del comportamiento catalítico se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Varian 3400, haciendo uso de una columna HP-Wax (30 m, 0,53 mm, 1,0 μm de película), Helio como gas de arrastre y FID como detector. Las condiciones cromatográficas fueron: temperatura del inyector 508 K; detector (513 K), y se utilizó un programa de temperatura del horno descrito a continuación: 10 minutos a 393 K, luego aumento a 423 K en 10 minutos en donde permaneció constante por 30 minutos y, finalmente, aumento a 453 K en 10 minutos.

### *Caracterización de catalizadores*

Los catalizadores preparados de Ir/TiO<sub>2</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub> reducidos a alta y baja temperatura fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno –empleando un equipo comercial de adsorción-desorción Micromeritics ASAP 2010–, quimisorción selectiva de hidrógeno para la evaluación de la superficie metálica (de Ir) y dispersión metálica, microscopía electrónica de transmisión (TEM) –por la cual se determinó el tamaño de cristal metálico en un microscopio JEOL modelo JEM-1200EXII– y difracción de rayos X (DRX) en un equipo Phillips PW 1140 con filtro de níquel y tiempo de exposición de 6 horas. La radiación empleada fue la de Kα Cu. Con esta técnica se obtuvo información relacionada con la cristalinidad de las muestras y las fases presentes.



### 3. Resultados y discusión

#### Caracterización

Los resultados obtenidos a partir de superficie específica ( $S_{BET}$  m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), tamaño de partícula (TEM) y quimisorción de hidrógeno se muestran en la tabla 1. Se observa que el catalizador de Ir/SiO<sub>2</sub> HT presenta la más alta superficie específica entre los catalizadores estudiados, lo que permite obtener una mayor dispersión de las partículas y, por tanto, tamaños de cristal más pequeños, como lo reporta Marjolein L. Toebes et al. en su trabajo *Support effects in hydrogenation of cinnam aldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: Kinetic modeling*; mientras que los sistemas Ir/TiO<sub>2</sub> HT e Ir/TiO<sub>2</sub> LT presentaron una menor área superficial y, por consiguiente, mayor tamaño de partícula. La dispersión para el catalizador de TiO<sub>2</sub> sometido al proceso de reducción a 773 K (HT) disminuye la quimisorción de H<sub>2</sub> debido a la obstrucción de los sitios activos del Ir por la migración de especies TiO<sub>x</sub>, lo cual es consecuencia del comportamiento SMSI.

**Tabla 1.** Características texturales de los catalizadores o de los sólidos precursores.

Catalizador	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	H/Me	Tamaño de partícula (nm)
Ir/TiO <sub>2</sub> LT	39	0,09	4,0
Ir/TiO <sub>2</sub> HT	39	0,03	4,0
Ir/SiO <sub>2</sub> HT	290	0,086	3,2

A continuación se muestra un ejemplo para la determinación de la superficie específica en el catalizador Ir/SiO<sub>2</sub> LT.

$$S_{BET} = \frac{V_m * \sigma * A}{M}$$

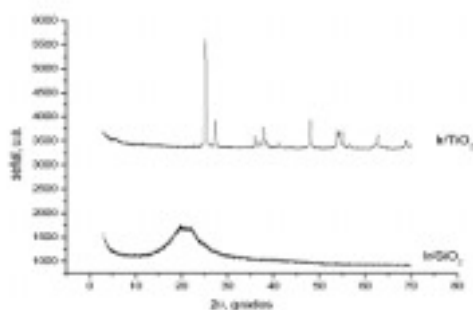
Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y s es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0,162 nm<sup>2</sup>).

$$S_{BET} = \frac{66,61 \text{ cm}^3/\text{g} * 0,162 \text{ nm}^2/\text{mol} * 6,023 \times 10^{23}}{22400 \text{ cm}^3 \text{ STP} \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{m}^2}$$

$$S_{BET} = \frac{6,24 \times 10^{24} \text{ m}^2}{2,2400 \times 10^{22} \text{ g}} = 290 \text{ m}^2/\text{g}$$

El efecto SMSI es más pronunciado en el catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> HT, que utiliza un soporte reducible, como es el caso del TiO<sub>2</sub>, formando especies TiO<sub>x (x<2)</sub> que migran hacia la superficie del metal “decorando” las partículas del metal; además, el TiO<sub>2</sub> agregado en pequeñas cantidades puede mejorar las características superficiales, tales como aumento de área superficial y porosidad de los catalizadores, de ahí que el funcionamiento catalítico del sistema compuesto con TiO<sub>2</sub> y reducido a alta temperatura exhibe el mejor nivel de selectividad entre los catalizadores estudiados. Resultados similares han sido reportados por Ajit Dandekar and M. Albert Vannice.

En la figura 1 se observan los difractogramas de los catalizadores Ir/TiO<sub>2</sub> LT e Ir/SiO<sub>2</sub> HT; el catalizador de Ir/TiO<sub>2</sub> HT presentó un difractograma similar a su contraparte LT. Se puede observar que el difractograma correspondiente al sistema catalítico Ir/TiO<sub>2</sub> HT y LT es bien definido, se trata de una sustancia cristalina, con picos característicos de los polimorfos de la titania, anatasa y rutilo. Se evidencia solo un pico pequeño a 41,26°, correspondiente a Iridio metálico. El sistema catalítico Ir/SiO<sub>2</sub> HT presenta características de material amorfo. No se observa el pico correspondiente al Ir, debido a que el soporte no es cristalino, indicando que se encuentra como fase bien distribuida sobre el soporte, lo cual se explica por su alta superficie específica (290 m<sup>2</sup>/g) y por el bajo contenido de metal (1%).



**Figura 1.** Difractograma de los sistemas catalíticos Ir/TiO<sub>2</sub> LT e Ir/SiO<sub>2</sub> HT

En la tabla 2 se muestran los resultados de conversión y selectividad a tres horas de reacción; se observa que los principales productos de reacción son el citronelol, isopulegoles, 3,7 dimetiloctanol y 3,7 dimetiloctanal. En esta tabla se relaciona la conversión, selectividad y actividad por sitio (TOF, del inglés turnover frequency) al 10 % de conversión. Se observa que los mayores porcentajes de conversión son obtenidos por los catalizadores Ir/TiO<sub>2</sub> LT e Ir/SiO<sub>2</sub> HT a un tiempo de reacción de 3 horas, debido a que los valores de quimisorción de hidrógeno son los más altos en comparación con el catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> HT, lo cual indica que sus sitios activos transforman mayor cantidad de moléculas de citronelal.

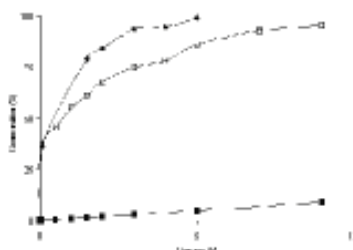


**Tabla 2.** Eficiencia en la reacción de hidrogenación de citronelal sobre catalizadores de Ir/SiO<sub>2</sub>HT, Ir/TiO<sub>2</sub>HT e Ir/TiO<sub>2</sub>LT a 3 horas de reacción.

Catalizador	Conversión (%)	Isopulegol	Selectividad %			TOF (seg <sup>-1</sup> )
			3,7 Dimetil octanol	3,7 Dimetil octanal	Citronelol	
Ir/SiO <sub>2</sub> HT	75	87	11	0	2	3.449
Ir/TiO <sub>2</sub> HT	18	33	4	3	60	0.074
Ir/TiO <sub>2</sub> LT	93	64	27	4	5	9.887

La tendencia de conversión con respecto al tiempo, en todos los catalizadores, es directamente proporcional: a mayor tiempo de reacción mayor es el porcentaje de conversión. Comparando estos sistemas catalíticos se observa que el sistema TiO<sub>2</sub> LT presenta el mayor porcentaje de conversión, seguido por los sistemas SiO<sub>2</sub> HT y TiO<sub>2</sub> HT, respectivamente. Puede explicarse teniendo en cuenta que Ir/SiO<sub>2</sub> HT tiene alta área superficial, produciendo menor tamaño de partícula y más sitios hidrogenantes (tabla 1). En Ir/TiO<sub>2</sub> LT los valores de conversión son también altos con respecto a los demás catalizadores, debido a que no se presenta el efecto SMSI y ocasiona la presencia de elevado número de sitios para hidrogenar (tabla 1).

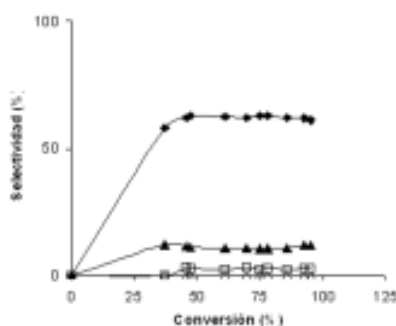
En la figura 2 se puede observar la conversión a través del tiempo de reacción. Se puede concluir que la temperatura de reducción no influye respecto de la conversión, pero sí en cuanto a la selectividad y, fundamentalmente, en el catalizador Ir/TiO<sub>2</sub> HT, en el cual la temperatura afecta porque induce el efecto SMSI. Los valores de selectividad muestran la más alta selectividad hacia citronelol con el sistema catalítico Ir/TiO<sub>2</sub> HT en comparación con los demás compuestos formados y reduciendo la formación de compuestos indeseados. Se afirma que se presenta el efecto SMSI, que es atribuido al uso de un soporte parcialmente reducible, como lo es la titania, sometido a alta temperatura de reducción, favoreciendo los niveles de selectividad. Para los sistemas Ir/SiO<sub>2</sub> HT e Ir/TiO<sub>2</sub> LT, la distribución de productos es mayor y es notable una mayor selectividad hacia productos completamente hidrogenados.



**Figura 2.** Porcentajes de conversión a través del tiempo de reacción para los catalizadores  
 ◆ Ir/TiO<sub>2</sub> HT, □ Ir/SiO<sub>2</sub> HT, ○ Ir/TiO<sub>2</sub> LT



En la figura 3 se observa que la selectividad no es afectada por la conversión. Cuando el porcentaje de conversión alcanza un valor cercano a los 40 se adquiere un equilibrio a medida que transcurre el tiempo de reacción. Para el sistema Ir/SiO<sub>2</sub> HT los valores de conversión aumentan con el tiempo, manteniéndose constante el valor de selectividad. A medida que uno de los productos (isopulegoles) va aumentando su nivel de selectividad, llega hasta un punto en que se estabiliza y comienza a disminuir, para formar citronelol o 3,7 dimetiloctanal. Otro de los productos (3,7 dimetiloctanol) presenta inicialmente un aumento notable en su selectividad respecto de la conversión hasta cierto valor en que permanece constante.



**Figura 3.** Porcentajes de conversión con respecto a la selectividad para el catalizador Ir/SiO<sub>2</sub> HT (◆ Isopulegoles, □ Citronelol, ◻ 3,7 Dimetiloctanal, ▲ 3,7 Dimetiloctanol).

Para el análisis de TOF se puede observar en la tabla 2 que los sistemas de Ir/SiO<sub>2</sub> HT e Ir/TiO<sub>2</sub> LT tienen los mayores valores, indicando que los sitios activos de estos sistemas transforman mayor cantidad de moléculas, como puede verse en los niveles de conversión. El catalizador de Ir/TiO<sub>2</sub> HT tiene el valor más bajo de TOF, lo que significa que transforman menos moléculas por sitio activo, pero esas moléculas se orientan preferencialmente hacia el producto de interés (citronelol).

#### 4. Conclusiones

- Se confirmó que el efecto SMSI se presenta en soportes parcialmente reducidos, como el caso de la titania, haciendo que especies de este migren hacia el metal, aumentando la selectividad.
- Por medio de fisisorción de nitrógeno se observó que los catalizadores de Ir/TiO<sub>2</sub> LT e Ir/SiO<sub>2</sub> HT presentaron un área superficial elevada, lo que permitió una buena dispersión de los cristales de Ir catalíticamente activos.
- La temperatura de reducción no influye respecto de la conversión, pero sí en cuanto a la selectividad, debido a que se produce el efecto SMSI.



- El soporte es un material importante para lograr la dispersión de la fase activa del catalizador; además, este puede contribuir con una transferencia de electrones hacia las partículas del metal, lo que incrementa la probabilidad de hidrogenación en el enlace C=O por formación del efecto SMSI.
- La difracción de rayos X comprobó la cristalinidad del sistema catalítico Ir/TiO<sub>2</sub>, estableciendo la presencia de los polimorfos anatasa y el rutilo. Para la sílice se determinó su carácter amorfo.

## Agradecimientos

Agradecimientos a la Dirección de Investigaciones, DIN-UPTC-COLCIENCIAS, por el apoyo financiero al proyecto código 11090517865.

## Bibliografía

- AUGUSTINE, R. L. (1995): *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. Ed. Marcel Dekker.
- BENVENUTTI, V.: [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com). DOI: 10.1002/sia.1431.
- BLACKMOND, D. G.; R. Oukaci; B. Blanc; P. Gallezot (1991): *J. Catal.* 131: 401.
- CLAUS, P.; T. Honicke: en *Catalysis of Organic Reactions*, Chemical Industries Series Vol. 62.
- CLAUS P. (1998): *Top. Catal.* 5: 51.
- COLOMA, F.; A. Sepúlveda-Escribano; F. Rodríguez-Reinoso (1995): *Appl. Catal. A: General* 123.
- DELBECQ, F.; P. Sautet (1995): *J. Catal.* 152: 217.
- FURIA, T. E. (2000): *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*. Volumen II. Ed. CRC press.
- GALLEZOT, P.; D. Richard (1998): *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40: 81–126.
- GALVANO S.; G. Capannelli; G. Neri; A. Donato; R. Pietropaolo (1991): *J. Mol. Catal.* 64: 237.
- GUINET, M.; J. Barrault; C. Bouchoule; D. Duprez; C. Montassier; Pérot G. (1988): "Proceedings of the International Symposium", Poitiers, 15–17 March, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, Amsterdam. 41: 171.
- HALLER, G. L. and D. E. Resasco (1989): *Adv. Catal.* 36: 173.
- HOFFMAN, Helena; Stavat, Paula; Costa, Tânia; Moro, Celso and Benvenuti, Edilson (2002): *Rev SIA*. 33: 631.
- PONEC, V. (1997): *Appl. Catal.* 149: 27.
- RECCHIA S.; C. Dossi; N. Poli; A. Fusi; L. Sordelli; R. Psaro (1999): *J. Catal.* 184: 1.
- RYLANDER, P. N. (1972): *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*. New York: Academic Press.
- SCAROS G.; M. L. Prunier (1995): *Decker*. New York. 43.
- VANNICE, M. A. (1992): *Catal. Today* 12: 255
- \_\_\_\_\_ (1990): *J. Mol. Catal.* 59: 165.
- VANNICE M. A.; B. Sen (1989): *J. Catal.* 115: 65.
- YOSHITAKE, H.; Y. Iwasawa (1992): *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88: 503