

## Otimização da reforma seca do metano para catalisadores *core@shell*: análise termodinâmica e planejamento multifatorial por função *Desirability*.

Breno C. da Silva<sup>1\*</sup>, Igor R. Neves<sup>1</sup>, Pedro H. C. Bastos<sup>1</sup>, Soraia T. Brandão<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Bahia – UFBA, Instituto de Química, Grupo de Catálise e Polímeros, Rua Barão de Geremoabo s/n, Ondina, Salvador – BA. CEP.40170290

\*breno.cerqueira@ufba.br

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – A produção de gás de síntese pela reforma seca do metano (DRM) foi investigada para catalisadores *core@shell* baseados em filossilicatos de níquel - NiPS@SiO<sub>2</sub>. Foi possível efetuar uma análise termodinâmica da DRM, verificando, a priori, a faixa de potencialidade para reações que fazem parte do mecanismo global. Ainda, efetuou-se a otimização do sistema catalítico utilizando planejamento fatorial com composto central (CCD) e a função *Desirability* (D<sub>o</sub>) para análise multiresposta dos parâmetros temperatura, razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e velocidade espacial (GHSV). Foi possível obter desejabilidade de 0,88 para as condições críticas utilizando o modelo quadrático gerado. Os parâmetros ótimos obtidos foram 834,09°C; 1,1525 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e 106,82 Nml/h/g.cat, e verificou-se que a temperatura foi a condição com maior grau de significância. Aplicando-se os parâmetros críticos em teste de longa duração na DRM, foi possível obter conversões acima de 93%, com bom rendimento a syngas e razão H<sub>2</sub>/CO próxima à unidade, para o catalisador NiPS@SiO<sub>2</sub>, sem sinais de desativação.

*Palavras-chave:* Planejamento Multifatorial, *Core@shell*, Reforma seca do metano, catálise heterogênea, Minimização de Gibbs

**ABSTRACT** – The syngas production by methane dry reforming (DRM) was investigated for nickel phyllosilicate-based *core@shell* catalysts – NiPS@SiO<sub>2</sub>. A thermodynamic analysis was conducted, aiming to verify the range of potentiality of each reaction that integrates the global mechanism of DRM. Furthermore, the catalytic system was optimized using an experimental design with central composite (CCD) and *Desirability* function (D<sub>o</sub>) for multi response analysis of temperature, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio, and spatial velocity (GHSV). It was possible to archive a desirability of 0.88 for the critical conditions, using the quadratic model. The optimized parameters were 834.09°C, 1.1525 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> and 106.82 Nml/h/g.cat. Also, it was found that temperature was the most significant factor. Applying the critical conditions in a long-duration DRM experiment, it was possible to archive conversion higher than 93%, with a great syngas yield and H<sub>2</sub>/CO close to the unity, for the catalyst NiPS@SiO<sub>2</sub>, with no signs of deactivation.

*Keywords:* Multifactorial design, *Core@shell*, Methane dry reforming, Heterogeneous catalysis, Gibbs free energy minimization

### Introdução

O processo transicional entre uma economia baseada em combustíveis fósseis e uma baseada em fontes verdes e/ou renováveis demanda investimentos significativos em toda a estrutura energética [1]. Dessa forma, como solução a curto prazo, o gás natural sintético desponta como alternativa viável para alcançar patamares adequados de descarbonização das matrizes energéticas. Aliado a isso, cita-se a necessidade de manter em execução os processos químicos industriais que carecem do uso de intermediários provenientes da indústria petroquímica [1]. Nesse ínterim, o GNS e o gás de síntese são importantes “blocos de construção” para a geração de produtos com maior valor agregado como combustíveis, metanol, amônia e outras espécies da química fina [1,2].

Nesse contexto, a reforma seca do metano (DRM) surge como uma excelente iniciativa para compor a economia de

transição. A priori, destaca-se a capacidade em converter dois importantes gases estufa (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) em gás de síntese com proporção equimolar de H<sub>2</sub> e CO, permitindo utilização desse intermediário na síntese de Fisher-Tropsch [2].

A DRM é uma reação bastante complexa tanto do ponto de vista operacional quanto mecanístico. Sabe-se que ambos (mecanismo e parâmetros operacionais) são dependentes do catalisador utilizado. Nesses termos, torna-se importante efetuar estudos de otimização paramétrica para melhor desenvolver catalisadores com potencial para emprego na DRM futuramente.

Acerca disso, em inúmeras áreas da química (e controle de qualidade) vêm sendo aplicadas análises estatísticas para gerar modelos capazes de prever o comportamento dos sistemas. Nesse ínterim, a função *Desirability* apresenta grande potencial quando aplicada a planejamentos fatoriais de resposta múltipla, pois permite um estudo global de todos os parâmetros operacionais [3]. Diversos autores também

utilizam de simuladores para prever o comportamento termodinâmico das reações. Nesses termos, reatores de Gibbs (via minimização de energia livre) permitem uma análise bastante coerente do comportamento teórico das reações (sem precisar definir uma reação em específico) [4].

Ademais, estudos de elevada precisão carecem do uso de catalisadores adequados. Desse modo, materiais com estrutura *core@shell* baseados em filossilicatos de níquel despontam como alternativa promissora ao uso de catalisadores convencionais do tipo Ni/SiO<sub>2</sub>, apresentando elevada interação Ni-Si, resistência ao coqueamento e à sinterização [5]. Em suma, no presente trabalho almejou-se a investigação termodinâmica da DRM, bem como a otimização da DRM via planejamento experimental com composto central (CCD) utilizando catalisadores do tipo NiPS@SiO<sub>2</sub>.

## Experimental

### Síntese dos catalisadores NiPS@SiO<sub>2</sub>

Os catalisadores foram sintetizados utilizando o método de Stöber modificado seguido de evaporação de amônia [5]. Basicamente, partindo-se de uma solução coloidal de partículas de silício, promove-se o crescimento de filossilicatos de níquel sobre a superfície das nano esferas de tamanho controlado, utilizando NH<sub>4</sub>OH como catalisador. Esse procedimento permite a obtenção de catalisadores do tipo Ni@SiO<sub>2</sub>, após tratamento redutor, com elevada interação Ni-Si, gerando efeitos interessantes do ponto de vista de resistência à deposição de coque e inibição da sinterização do níquel.

### Estudo termodinâmico da DRM

O estado de equilíbrio na DRM pode ser descrito por meio de uma função que depende da temperatura, pressão e composição da mistura reacional do sistema sob análise, sendo independente do tempo de residência, tipo de catalisador e outras variáveis [6].

Deste modo, é possível prever a distribuição dos produtos no equilíbrio, aplicando o método da minimização da energia livre de Gibbs, descrita em outro lugar [4,7]. Para tal, considerando P e T constantes, tem-se que:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn_i \quad (I)$$

Ou,

$$dG_{T,P} = \sum_{i=1}^n \mu_{i,T,P} dn_i \quad (II)$$

Em que G é a energia livre,  $\mu_i$  é o potencial químico da espécie i,  $n_i$  é o número de mols da espécie i no sistema, R é a constante universal dos gases (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), T a temperatura absoluta e P é a pressão do sistema.

Para a efetuação desses estudos foi criado um código próprio utilizando o *software* Mathematica® 11.0, baseado no método da minimização da energia livre de Gibbs. Nesse caso, durante os cálculos, foi levada em consideração a presença de carbono grafite no equilíbrio e a idealidade para todas as substâncias gasosas envolvidas. Foram aplicados os

dados termodinâmicos obtidos em consulta à base de dados NIST - *National Institute of Standards and Technology* [8].

### Otimização multivariada da DRM – Design experimental

Para a otimização paramétrica da DRM foi proposto um planejamento fatorial com composto central (CCD) com três variáveis independentes (2<sup>3</sup> + 6 + 5). O design experimental foi realizado utilizando o *software* StatSoft STATISTICA 11.0.

Avaliou-se o efeito da temperatura, velocidade espacial (GHSV) e da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> na alimentação do reator. Os níveis de cada variável estão dispostos na Tabela 1. Foram efetuados 19 experimentos (5 pontos centrais e 6 pontos estrela). Foi efetuado um *fit* dos dados obtidos conforme um modelo quadrático (polinomial), minimizando os erros quadráticos totais. O modelo gerado descreve as interações entre as variáveis dependentes em função das variáveis independentes. O modelo foi estabelecido por meio do método dos mínimos quadrados demonstrado na Equação III.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} X_j \quad (III)$$

Em que, Y é a resposta prevista, X<sub>i</sub> e X<sub>j</sub> são variáveis dependentes, as constantes  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  são o coeficiente de interseção, i-ésimo coeficiente linear, coeficiente quadrático e coeficiente de interação, respectivamente. A significância dos parâmetros foi verificada por meio da análise de variância (ANOVA).

Todo o estudo foi conduzido utilizando o catalisador NiPS@SiO<sub>2</sub> previamente sintetizado. As análises foram efetuadas em uma unidade reacional PID da ENG & TEC, com reator de quartzo de volume 9,8mL e diâmetro interno de 6mm. O Controle de temperatura foi feito eletronicamente por meio de um termopar tipo K acoplado ao forno da unidade. O sistema catalítico também é equipado com um dispositivo *hot-box* que aquece a região externa ao reator. Todos os produtos líquidos foram condensados por meio de efeito Peltier, utilizando o sistema presente na unidade. Todo o controle de fluxo foi feito por meio de controladores mássicos MKS da Bronkhorst. Os gases foram analisados num cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado com um detector TCD e uma coluna carboxen-1000. Todos os reagentes utilizados apresentaram pureza 99,999%. Antes dos experimentos o catalisador foi ativado em atmosfera redutora, sob fluxo de hidrogênio 99,999% a 30 mL.min<sup>-1</sup> durante 60 min a 800 °C e em seguida foi feita uma purga com argônio 99,999% 30mL.min<sup>-1</sup> por 40 minutos antes do início da etapa reacional para remover os resquícios de H<sub>2</sub> no sistema.

Os dados obtidos foram analisados utilizando as expressões abaixo, em que X<sub>n</sub> e Y<sub>n</sub> representam, respectivamente, conversão e rendimento para a espécie n. Note que o rendimento teórico é calculado por balanço de massa, considerando que toda a espécie inicial, CH<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub>, daria origem ao respectivo produto associado, H<sub>2</sub> ou CO, respectivamente.

$$X_n(\%) = \frac{n_{in} - n_{out}}{n_{in}} \times 100 \quad (IV)$$

$$Y_n(\%) = \frac{n_{out}}{\text{Rendimento teórico } n} \times 100 \quad (V)$$

**Tabela 1.** Parâmetros e seus níveis utilizados no CCD

NÍVEL	TEMPERATURA (°C)	Razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	GHSV Nml/h/g.cat (X1000)
+	800	1,2	120
0	750	1	90
-	700	0,8	60

Para cada par de parâmetros analisado, tornou-se constante o valor para o terceiro, conforme observado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores centrais mantidos constantes durante a análise de cada par de parâmetros.

Razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	GHSV Nml/h/g.cat (X1000)
1,067368	750	90

### Otimização multivariada da DRM utilizando a função Desirability (D)

Um estudo multirresposta foi feito por meio da análise da função Desirability. Nesse método cada parâmetro é otimizado individualmente conforme critérios específicos. Nesse trabalho utilizou-se a abordagem *the-larger-the-better* (LTB) para conversão do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub>, rendimento a H<sub>2</sub> e CO, sendo atribuído d = 0 para situação não desejável e d = 1 para situação desejável. Para a razão H<sub>2</sub>/CO, utilizou-se uma função com ponto de sela situado em x = 1.

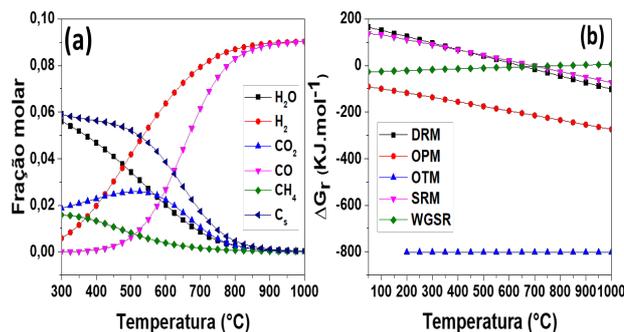
$$d_i = \begin{cases} \frac{(y - y_{max})}{(y_{min} - y_{max})} & 1 \\ 0 & y_{min} \leq y \leq y_{max} \end{cases} \quad y \leq y_{min}, w \geq 0 \quad (VI)$$

Por fim, as condições otimizadas para as respostas são obtidas por meio da maximização da Desirability global, conforme observado na Equação VII.

$$D = (d_1 \times d_2 \times d_3 \times \dots \times d_n)^{\frac{1}{n}} = \left[ \prod_{i=1}^n d_i \right]^{\frac{1}{n}} \quad (VII)$$

## Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra os resultados obtidos por minimização da energia livre de Gibbs para a DRM e outras reações similares.



**Figura 1.** Curvas termodinâmicas calculadas. (a) composição no equilíbrio, p = 1atm; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1. (b) Variação da energia livre com a temperatura para a reforma seca do metano (DRM), oxidação parcial do metano (OPM), combustão do metano (OTM); reforma a vapor do metano (SEM) e reação de *shift* (WGSR).

Com base nas Figuras 1a e 1b, observa-se maior potencialidade para a condução da DRM em temperaturas acima de 600°C, demonstrada pela diminuição da fração molar do CH<sub>4</sub>. Abaixo dessa temperatura, o CH<sub>4</sub> mantém-se num patamar mais elevado, o que indica potencialidade em sua produção via reação de Sabatier (metanação).

Ademais, constata-se que a formação de carbono sólido se torna cada vez menos favorecida com o aumento da temperatura. Isso pode ser atribuído a um desfavorecimento termodinâmico da reação de Boudouard, cujo coque formado apresenta elevada organização e difícil remoção; e favorecimento da reação de decomposição catalítica do metano, cujo coque produzido apresenta elevada instabilidade, sendo mais facilmente oxidado [2]. Acima de 700°C, tem-se que a principal reação formadora de carbono é a decomposição do metano, favorecida, principalmente, em sítios catalíticos ácidos [9].

Desse modo, para a condução da DRM, opta-se por condições fora do intervalo termodinâmico da reação de Boudouard.

Com base na Figura 2, verifica-se uma boa correlação entre os valores previstos pelo modelo quadrático e os valores observados experimentalmente para a conversão do CH<sub>4</sub> (*Parity-Plot*). A análise de variância também demonstra que o modelo consegue descrever, de forma satisfatória, os dados experimentais, com erros insignificantes a 95% de confiança. As equações do modelo foram omitidas por questões de espaço no documento.

Tomando a conversão do CH<sub>4</sub> e rendimento a H<sub>2</sub> como respostas principais, verifica-se que, no primeiro caso, apenas para temperatura e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> há efeito significativo de primeira e segunda ordens (linear e quadrático). Não foram observadas significâncias em efeitos de ordem superior ou de interação entre os parâmetros. Os demais *parity plots* e gráficos de Pareto foram omitidos por questões de espaço no documento.

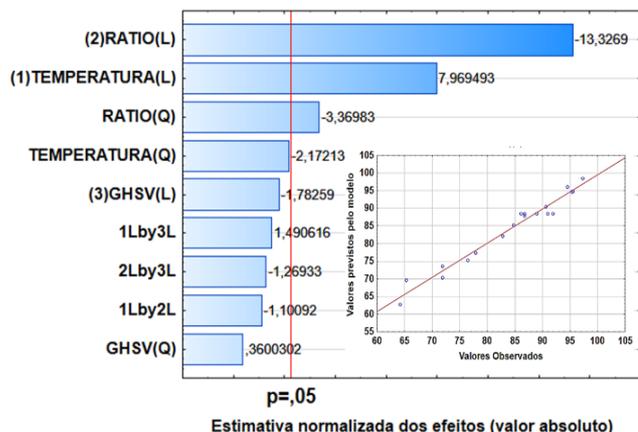


Figura 2. Diagrama de Pareto e a estimativa normalizada dos efeitos (valor absoluto) para conversão do CH<sub>4</sub>, com 95% de confiança e *parity plot* valores previstos pelo modelo versus valores observados para conversão do CH<sub>4</sub>

#### Efeito da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e temperatura

A Figura 3 apresenta as superfícies de resposta geradas pelo modelo para o efeito da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e da temperatura.

Analisando a Figura 3, constata-se que na DRM, a conversão dos reagentes é favorecida a altas temperaturas, alcançando valores acima dos 90% em aproximadamente 750°C, em condições de altas razões CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> para conversão do CO<sub>2</sub> e baixas razões CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> para conversão do CH<sub>4</sub>. Ademais, verifica-se que o *syngas* apresenta razão H<sub>2</sub>/CO próximo a um para valores de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> elevados, mantendo-se a GHSV fixada em 90.000 Nml/h/g.cat. Nesse viés, verifica-se que para maximizar as três respostas (conversões e razão do *syngas*), deve-se optar por uma mistura reacional com uma quantidade levemente superior de CH<sub>4</sub> em relação ao CO<sub>2</sub> (aproximadamente 1,1), valor que abarca o centro de curvatura para as três superfícies de resposta.

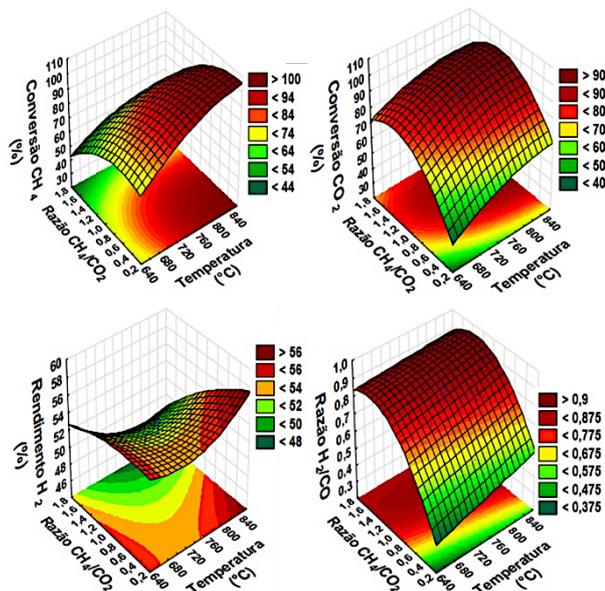


Figura 3. Efeito da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e da temperatura. Respostas previstas pelo modelo utilizando o CCD.

#### Efeito da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e GHSV

A Figura 4. demonstra o efeito da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e da GHSV na performance catalítica.

O modelo prevê uma ampla faixa útil com elevada conversão, rendimento a H<sub>2</sub> e boa razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, para várias combinações de GHSV e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> a 750°C.

Como visto na sessão anterior, razões CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> levemente superiores a um são preferíveis. Assim, verifica-se que para tal condição, GHSV próximas a 100.000 Nml/h/g.cat apresentam-se ideais para maximizar as respostas estudadas (conversão, rendimento e razão *syngas*). Adicionalmente, de forma análoga ao caso anterior, para maximizar as quatro respostas, prefere-se trabalhar em regiões centrais da superfície de resposta, abrangendo o ponto crítico de curvatura. É importante ressaltar que embora tenha-se excelente conversão dos reagentes a baixas GHSVs, a razão do *syngas* apresenta valores demasiadamente baixos, indicando uma maior influência do tempo de contato sobre as etapas mecânicas que envolvem a formação de CO que as formadoras de H<sub>2</sub>. Desse modo, ratifica-se a preferência pela região central.

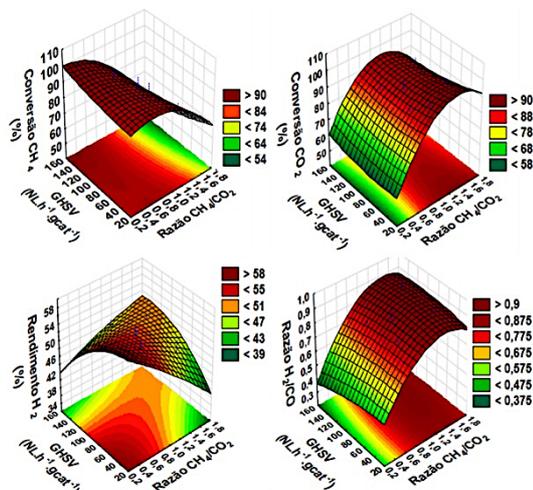


Figura 4. Superfícies de resposta demonstrando o efeito da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  e da GHSV. Respostas previstas pelo modelo utilizando o CCD.

#### Efeito da Temperatura e GHSV

Na Figura 5, dispõem-se os resultados obtidos para o efeito da temperatura e GHSV.

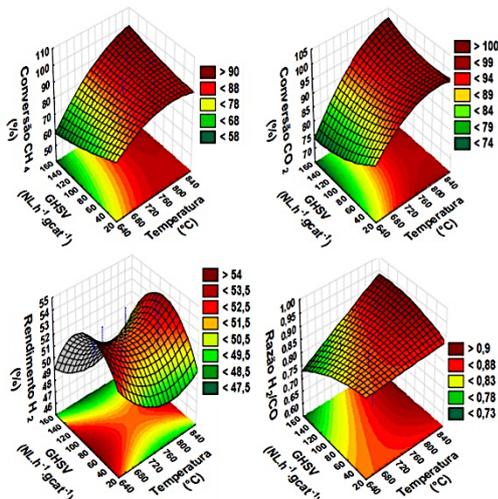


Figura 5. Superfícies de resposta demonstrando o efeito da temperatura e da GHSV. Respostas previstas pelo modelo utilizando o CCD.

É possível constatar que os parâmetros apresentam valores ótimos para valores de GHSV inferiores, alcançando conversões altas a baixas temperaturas ( $700^\circ\text{C}$ ). Isso já era esperado, visto que um maior tempo de contato entre reagente e catalisador, nesse sistema, favorece a cinética do processo [4]. Ainda, observa-se que há pouca interação entre essas duas variáveis e que as superfícies para conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  estão em consonância. Adicionalmente, observa-se que tanto para o rendimento a  $\text{H}_2$  quanto para a razão *syngas*, valores centrais não levam a respostas otimizadas, preferindo-se altas temperaturas ( $T \geq 800$ ) ou baixas temperaturas ( $T \leq 700$ ). Desse modo, apesar de temperaturas

centrais serem capazes de converter de forma satisfatória os reagentes, valores superiores para esse parâmetro são interessantes do ponto de vista da seletividade. Possivelmente o catalisador estudado possui cinética favorável à ocorrência da reação de *shift* nessa faixa intermediária de temperaturas. Uma alternativa seria trabalhar com variação de pressão, permitindo o uso das temperaturas centrais e um menor gasto de energia.

#### Otimização multivariada da DRM utilizando a função Desirability ( $D_j$ )

Os efeitos múltiplos estimados pela função *Desirability* estão ilustrados nas Figuras 6 e 7. Os valores críticos estão dispostos na Tabela D.

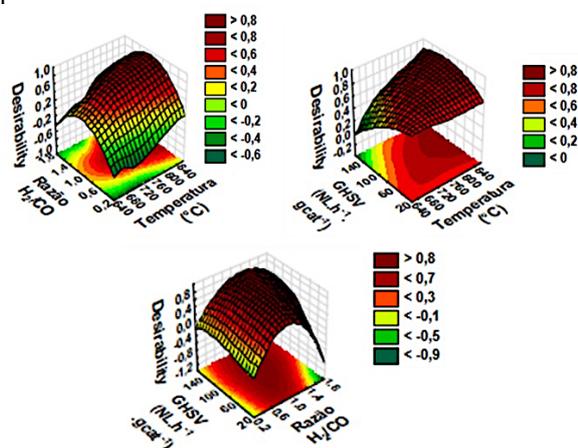


Figura 6. Superfícies de resposta demonstrando os efeitos múltiplos previstos pela função *Desirability*.

Através da função *Desirability* foi possível obter os valores críticos que maximizam cada uma das respostas estudadas. Em outras palavras, todas as considerações anteriores foram incorporadas em uma mesma função que descreve todos os parâmetros do sistema. Adicionou-se ainda um fator de minimização do rendimento a carbono sólido (maior  $D$  para menor rendimento a carbono). Foi possível obter  $D$ -global de 0,88 (região vermelho-escura), relativamente alta, levando-se em conta que a função foi usada para otimizar seis respostas diferentes (conversões, rendimentos, razão *syngas* e minimização de coque). Desse modo, o modelo propôs a utilização de altas temperaturas, GHSVs moderadas e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  levemente acima de um.

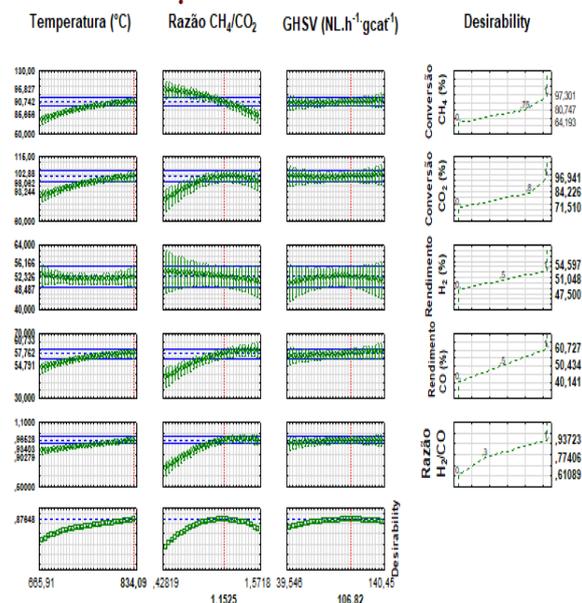


Figura 7. Valores críticos previstos, *Desirability* por fator e *Desirability* global para cada parâmetro otimizado.

Tabela 3. Valores críticos par os três parâmetros sob estudo, obtidos por meio da função *Desirability*

Temperatura (°C)	Razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	GHSV Nml/h/g.cat (X1000)
834,09	1,1525	106,82

Utilizando as condições dispostas na Tabela 3, o modelo previu conversão de 91,07% e 98,02% para CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, respectivamente; rendimentos de 52,35% e 57,65% para H<sub>2</sub> e CO, nessa ordem; e razão syngas 0,9327, para D = 0,88.

#### Estudo da DRM utilizando catalisador NiPS@SiO<sub>2</sub> – Condições críticas

Os experimentos na DRM utilizando as condições críticas estão dispostos na Figura 8 e 9.

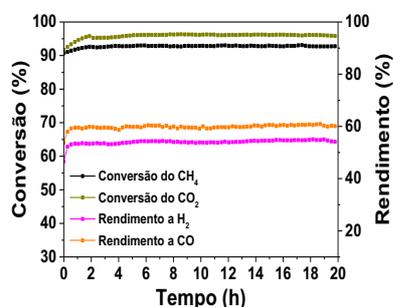


Figura 8. Teste catalítico na DRM em condições otimizadas (Tabela 3), utilizando o catalisador NiPS@SiO<sub>2</sub>. Conversão de reagentes e rendimento aos produtos.

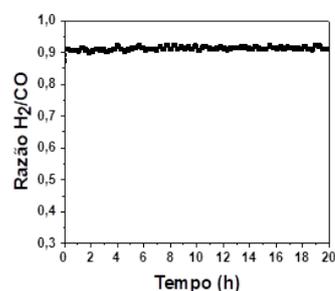


Figura 9. Teste catalítico na DRM em condições otimizadas (Tabela 3), utilizando o catalisador NiPS@SiO<sub>2</sub>. Razão syngas (H<sub>2</sub>/CO)

Comparando-se o modelo com os valores experimentais, verifica-se erros que variam entre 0,9 e 4,0% em relação aos parâmetros avaliados, ressaltando a elevada capacidade preditiva do modelo quadrático gerado.

#### Conclusões

A melhor faixa termodinâmica de operação foi obtida por minimização da energia livre de Gibbs. A DRM apresenta-se com potencialidade a ocorrer em temperaturas acima de 600°C. Foi possível criar um modelo estatístico CCD, via função *Desirability*, capaz de efetuar uma análise multiresposta consistente da DRM. Obteve-se as condições críticas de temperatura, Razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e GHSV. Excelentes resultados foram obtidos para o catalisador NiPS@SiO<sub>2</sub> quando aplicado na DRM sob os parâmetros otimizados pelo modelo, apresentando conversões acima de 93%, bom rendimento a syngas, com razão próxima a um. Constatou-se que os valores experimentais estão em acordo com aqueles previstos pelo modelo, com erros inferiores a 4%. Observou-se que o catalisador NiPS@SiO<sub>2</sub> apresenta boa potencialidade para aplicação na DRM, não apresentando sinais de desativação ao longo de 20h de teste.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, FAPESB e CNPQ pelo apoio financeiro.

#### Referências

1. M. N., Anwar et al., *J. Environ. Manage.*, **2020**, 260, 110059.
2. Z. Li et al., *J. CO<sub>2</sub> Ut.* **2018**, 27, 238-246.
3. I. Izhad; A. Yussuf; N. A. S. Amin, *Int. J. Hydrog. En.* **2021**, 46.
4. B. C. Da Silva et al., *Catal. Today*, **2021**, 369, 19-30.
5. S. Das et al., *Appl. Catal. B.* **2021**, 290, 119998
6. D. Pashchenko et al., *Int. J. Hydrog.* **2019**, in press.
7. J. Gmehling; B. Kolbe; M. Kleiber; R. Jürgen, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH Verlag, Germany, 2<sup>nd</sup> edition **2019**.
8. NIST chemistry WebBook in: NIST (Ed.) **2013**.
9. McConnachie, M., *Int. J. Hydrog. En.* **2023**, in press