Aplicação de catalisadores de Níquel e Rênio na hidrogenação seletiva do ácido levulínico a g-valerolactona em fase aquosa

Claudio R. A. de Abreu1, Robert Wojcieszak2, Pardis Simon3, Priscilla M. de Souza2, Fabio S. Toniolo1\*.

1NUCAT, Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, CEP 21941-972, Brasil.

2REALCAT, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, Université Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Lille, 59000, France.

3Université de Lille, Cité Scientifique, Bâtiment C3, 59650 Villeneuve d’Ascq Cedex, France.

\*toniolo@peq.coppe.ufrj.br

Resumo/Abstract

Este trabalho avaliou o desempenho de catalisadores de Ni e Re suportados em carvão ativado na hidrogenação do ácido levulínico (AL) a g-valerolactona (GVL) em fase aquosa, a 90 oC e 30 bar (H2). Os catalisadores de Ni (5 %) com diferentes teores mássico de Re (0 a 5 %) foram sintetizados por co-impregnação ao ponto úmido e caracterizados por técnicas de espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado, fisissorção de N2 a 77 K, difração de raios X, redução à temperatura programada e quimissorção de CO. Verificou-se a formação de uma liga metálica Ni-Re e a presença de Re segregado para os catalisadores com maiores teores de Re. A taxa de formação de GVL foi favorecida com o aumento do teor de Re no catalisador. Além disso, a temperatura de calcinação mostrou-se um parâmetro importante para a dispersão metálica e estabilidade do catalisador. Os catalisadores contendo 5 % Ni e 10 % Re (5Ni-10Re/C) calcinados a diferentes temperaturas (350 °C e 500 °C) apresentaram atividade e seletividade a GVL similares (conversão = 72 %, seletividade = 97%), entretanto, apresentaram uma estabilidade diferenciada. Após quatro ciclos de reuso, o catalisador 5Ni-5Re/C350 apresentou perda de 53 % de atividade, enquanto o catalisador 5Ni-5Re/C500 apresentou apenas 6 % de perda de atividade.

*Palavras-chave:* *Hidrogenação, ácido levulínico, g-valerolactona, catalisadores bimetálicos, Ni-Re/C.*

This work evaluated the performance of Ni and Re catalysts supported on activated carbon in the hydrogenation of levulinic acid (LA) to g-valerolactone (GVL) in aqueous phase, at 90 oC and 30 bar (H2). The catalysts Ni (5 %) with different Re mass loadings (0 to 5 %) were synthesized by wetness co impregnation and characterized by techniques of inductively coupled plasma-optic emission spectroscopy, physisorption of N2 at 77 K, X-ray diffraction, programmed temperature reduction and CO chemisorption. It was evidenced the formation of a Ni-Re metal alloy and the presence of segregated Re for the catalysts with higher Re loadings. The GVL formation rate was favored with the increase of the Re loadings in the catalyst. Furthermore, the calcination temperature proved to be an important parameter for the metallic dispersion and stability of the catalyst. Catalysts with 5 % of Ni and 10 % Re (5Ni-10Re/C) calcined at different temperatures (350 °C and 500 °C) showed similar activity and selectivity to GVL (conversion = 72 %, selectivity = 97 % ), however, they showed different stabilities. After four cycles of reuse, 5Ni‑5Re/C350 catalyst showed a 53 % loss of activity, while 5Ni-5Re/C500 catalyst showed only 6 % activity loss.

*Keywords: Hydrogenation, levulinic acid, g-valerolactone, bimetallic catalysts, Ni-Re/C.*

## Introdução

A biomassa é considerada a fonte complementar mais promissora dos combustíveis fósseis, visto que além de produzir energia, é a única fonte renovável capaz de produzir produtos químicos (1). Dentre os diversos derivados da biomassa lignocelulósica, pode-se destacar o ácido levulínico (AL), que pode ser obtido a partir da celulose ou hemicelulose (2). O AL pode ser convertido em uma vasta gama de produtos químicos de alto valor agregado e, dentre eles, destaca-se a g-valerolactona (GVL). A GVL é um composto sustentável e promissor para a produção de outros produtos químicos, já que apresenta estabilidade química, biodegradabilidade e não toxicidade (3). Devido ao seu odor herbáceo, a GVL tem sido aplicada como aditivo alimentar e na indústria de perfumes. Também pode ser utilizada como pesticida, solvente verde e na produção de polímeros e plastificantes (4). Além disso, ela é um combustível líquido atrativo pois pode ser utilizada diretamente como aditivo à gasolina, uma vez que apresenta propriedades semelhantes a mistura etanol/gasolina (5). Dentre os metais mais utilizados na hidrogenação do AL, destacam se Ru e Pt (6-7). Catalisadores de Ni são conhecidos pela alta capacidade hidrogenante, abundância e baixo custo. Entretanto, esses apresentam alta desativação devido a problemas com lixiviação, sinterização e/ou deposição de coque (8). Sendo assim, este trabalho teve como objetivo sintetizar novos catalisadores bimetálicos de Ni e Re suportados em carvão ativado para serem utilizados na obtenção da GVL por meio da hidrogenação do AL, e também compreender a relação estrutura-atividade mediante as condições reacionais avaliadas.

## Experimental

*Materiais*

O suporte, carvão ativado, foi obtido pela Merck. Os precursores Ni(NO3)2.6H2O (99,9999 % de pureza) e Re2O7 (99,9999 % de pureza), e o reagente, ácido levulínico (99 % de pureza) foram obtidos pela Sigma Aldrich.

*Preparação dos Catalisadores*

Os catalisadores monometálicos foram preparados via impregnação ao ponto úmido visando um teor nominal de 5 % (m/m) enquanto os bimetálicos foram sintetizados via co-impregnação ao ponto úmido visando obter teores nominais de 5 % (m/m) Ni e 0; 1; 2; 4 ou 10 % (m/m) Re. Os catalisadores monometálicos foram codificados como 10Re/C e 5Ni/C; e os bimetálicos 5Ni-1Re/C; 5Ni-2Re/C; 5Ni-4Re/C; 5Ni-10Re/C500; 5Ni-10Re/C350, no qual os números indicam o teor mássico do respectivo metal. Os materiais foram calcinados a 500 ºC por 3 h com vazão de N2 de 60 mL.min-1, com exceção da amostra 5Ni-5Re/C350, que recebeu o subíndice 350 por ter sido calcinada a 350 ºC por 3 h.

*Caracterização dos Catalisadores*

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A digestão das amostras foi realizada com uma solução de HNO3 e HCl (1:1) a 110 oC e 2 h.

As isotermas de adsorção e dessorção de N2 a 77 K foram obtidas utilizando o equipamento Micrometrics Accelerated Surface Area and Porosity (ASAP) 2020 após um pré‑tratamento sob vácuo a 300 oC por 24 h. As áreas específicas das amostras foram calculadas através do método Brunauer Emmet-Teller (B.E.T.) e os volumes total de poros foram calculados com base no método Barret Joyner Halenda (B.J.H.).

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos utilizando um difratômetro modelo Miniflex (RIGAKU), operando a 30 kV e 15 mA, com radiação incidente proveniente de um tubo de Cu (λ = 1,5418 Å), e, variando o ângulo de radiação de 10 a 90 o, com velocidade de 2 o.min‑1 e passo de 0,05 o. Previamente às análises, os catalisadores foram reduzidos a 350 oC (10 oC.min-1) com H2 puro (50 mL.min-1) e passivados a temperatura ambiente com uma mistura O2/N2 0,5 %vol. (50 mL.min-1) por 2 h.

As análises de quimissorção de CO foram realizadas através do método estático utilizando o equipamento Micrometrics Accelerated Surface Area and Porosity (ASAP) 2020. 100 mg dos catalisadores foram pré-tratados da seguinte forma: secagem com He (50 mL.min-1) a 150 oC (10 oC.min-1) por 1 h seguido de redução com H2 puro (50 mL.min-1) a 350 oC (10 oC.min-1) por 1 h. Após a redução, as amostras foram tratadas com He (50 mL.min-1) por 1 h a 350 oC (10 oC.min-1) a fim de remover H2 residual. Por fim, foram resfriadas até temperatura ambiente e as isotermas foram medidas a 35 oC.

Os testes de redução à temperatura programada foram realizados em um sistema equipado a um espectrômetro de massas (modelo MKS Tipo 247). 100 mg das amostras foram colocadas em um reator de quartzo e pré-tratadas com He (50 mL.min-1) a 150 oC por 1 h. Em seguida, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e as análises de TPR foram realizadas com H2 puro (50 mL.min-1) partindo da temperatura ambiente até 800 oC (10 oC.min-1).

*Testes Catalíticos*

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator Parr modelo 4561 equipado com a um controle de temperatura eletrônico e agitação magnética. Inicialmente, os catalisadores foram reduzidos com H2 puro (50 mL.min‑1) a 350 oC (10 oC.min-1) por 1 h. Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se 1,0 g de LA, 19 mL de água destilada e 100 mg do catalisador reduzido. O reator fechado foi purgado 5 vezes com H2 puro. Em seguida, o reator foi pressurizado até 30 bar de H2, aquecido até 90 oC e mantido nessas condições por 4 h. Por fim, o reator foi resfriado e os produtos da fase líquida foram coletados para análise. As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás (Agilent GC modelo 7890-5975C) equipado com uma coluna VF WaxMs (30 m x 0,25 mm, 0,25 mm) e detector por ionização em chama (FID) operando a 300 oC.

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos Catalisadores*

A Tabela 1 resume as principais propriedades físico‑químicas dos materiais. Segundo a análise de ICP‑OES, a composição química dos catalisadores foi bem próxima dos valores nominais, exceto para o catalisador 10Re/C que exibiu um teor metálico de 7% ao invés de 10%.

As propriedades texturais do suporte e dos catalisadores foram investigadas pela análise de fisissorção de N2 a 77 K. O suporte apresentou área específica de 759 m2.g-1 e volume de poros de 0,4 cm3.g-1. De acordo com os valores obtidos para os catalisadores, os procedimentos de impregnação dos metais e de calcinação promoveram uma perda de área e de volume de poros para os catalisadores bimetálicos.

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do suporte e dos catalisadores.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | Teor de Ni  (% m/m) | Teor de Re  (% m/m) | SBET  (m2.gcat‑1) | Volume de Poros (cm3.gcat-1) | Dispersão Metálica (%) | Estrutura Cristalina | Tamanho Médio de Cristalito (nm) |
| Suporte | - | - | 759 | 0,40 | - | - | - |
| 10Re/C | - | 7,0 | 758 | 0,39 | 23 | HC | < 1,0 |
| 5Ni/C | 4,8 | - | 738 | 0,38 | 10 | CFC | 5,0 |
| 5Ni-1Re/C | 5,2 | 1,0 | 721 | 0,37 | 11 | CFC | 4,1 |
| 5Ni-2Re/C | 5,0 | 2,0 | 704 | 0,36 | 12 | CFC | 3,4 |
| 5Ni-4Re/C | 5,0 | 3,9 | 687 | 0,35 | 17 | CFC | 3,1 |
| 5Ni-10Re/C500 | 5,0 | 9,3 | 505 | 0,33 | 6 | HC | 3,9 |
| 5Ni-10Re/C350 | 4,9 | 9,3 | - | - | 45 | - | - |

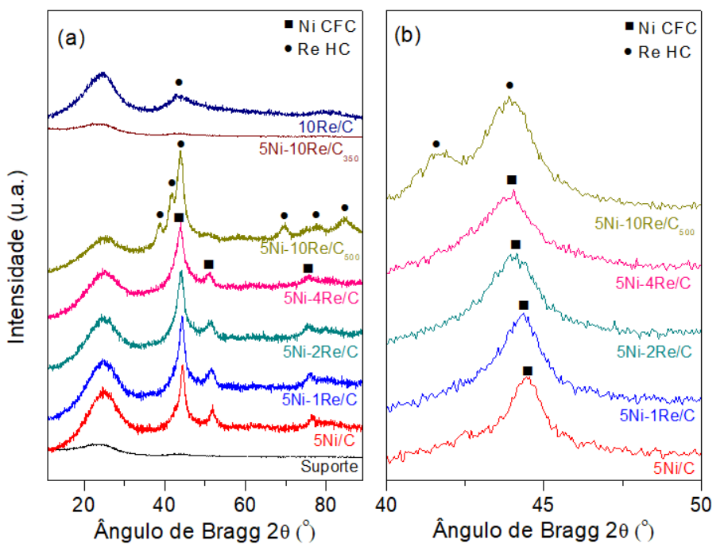
Nota-se que o catalisador com maior teor metálico (5Ni‑10Re/C500) apresentou uma diminuição de aproximadamente 30 % de área indicando que quanto maior o teor metálico, maior a oclusão dos poros do suporte (9).

As propriedades estruturais dos materiais foram avaliadas utilizando a técnica de difração de raios X (DRX). O difratograma do catalisador 10Re/C (não mostrado) apresentou picos de difração (planos cristalográficos) em 26 o (-111), 37 o (020), 60º (031), 67 o (-132) e 80 o (-233), referentes ao ReO2 (JCPDS 17-0600) e picos em 23 o (012)

e 52 o (024), referentes ao ReO3 (JCPDS 45-1039). Já os difratogramas das amostras de Ni calcinadas (não mostrado) apresentaram, além das linhas de difração do suporte, picos em 44 (111), 51 (200) e 76 ° (220) referentes ao Ni0 de estrutura cúbica de face centrada (CFC) (JCPDS 04-0850). Picos referentes ao NiO não foram observados. Este resultado reflete o efeito redutor do carvão a 500 °C durante o tratamento térmico das amostras em atmosfera inerte (10‑12). Além disso, para os catalisadores bimetálicos 5Ni‑1Re/C, 5Ni-2Re/C e 5Ni‑4Re/C foi observado um leve deslocamento dos picos referentes ao Ni0 para ângulos menores. O difratograma do catalisador 5Ni-10Re/C500 exibiu picos em 39 o (100), 41 o (002) e 44 o (101) referentes a estrutura hexagonal compacta (HC) do Re0 (JCPDS 05‑0702), deslocados para ângulos maiores. Esse deslocamento ocorreu devido à mudança de estrutura do CFC do Ni0 para a HC do Re0 (13). Esse fenômeno evidencia a formação de uma liga metálica Ni-Re. Por fim, o catalisador 5Ni-10Re/350 não apresentou nenhum pico de difração.

A Figura 1 mostra os difratogramas dos catalisadores reduzidos. Os catalisadores 5Ni/C, 5Ni‑1Re/C, 5Ni-2Re/C e 5Ni-4Re/C apresentaram os mesmos picos referentes ao Ni0 de estrutura CFC (JCPDS 04-0850). Dentre eles, os difratogramas apresentaram o pico referente ao plano (111) deslocado para valores menores, indicando a formação da liga metálica. Por outro lado, os catalisadores 10Re/C e 5N‑10Re/C500 apresentaram apenas picos referentes a estrutura HC do Re0 (JCPDS 05-0702) (13). O catalisador 5Ni-10Re/C350, mesmo depois de reduzido, continuou sem apresentar picos de difração, sugerindo que as partículas metálicas se encontravam altamente dispersas.

Os resultados da dispersão metálica, calculados com base na quimissorção de CO, também foram exibidos na Tabela 1. Dentre os catalisadores monometálicos, o 10Re/C apresentou uma maior dispersão (23 %). Esse resultado já era esperado, pois o Re é um metal nobre e por ter exibido um tamanho de cristalito menor que o Ni/C. No geral, os catalisadores bimetálicos calcinados a 500 oC tiveram uma dispersão metálica em torno de 6-17 %, corroborando com os resultados de tamanho de cristalito obtidos pela análise de DRX. O catalisador 5Ni-10Re/C350 apresentou uma dispersão cerca de 8 vezes maior que o mesmo catalisador calcinado a 500 oC, indicando que uma menor temperatura de calcinação leva á formação de partículas menores e, consequentemente, mais dispersas.

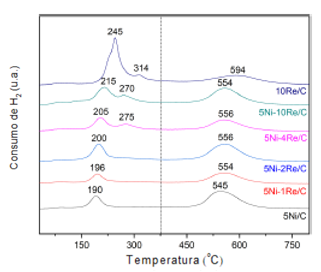


**Figura 1.** (a) Difratogramas dos catalisadores reduzidos e

passivados e (b) Ampliação dos picos de Ni entre 2q = 35 e

55 o.

A formação da liga Ni-Re também é evidenciada a partir dos perfis de redução dos catalisadores. A redução das amostras calcinadas foi acompanhada pelos perfis de formação de água, (sinal m/z = 18), exibidos na Figura 2. No geral, os catalisadores apresentaram dois picos principais: o primeiro centrado em 190-240 oC e o segundo centrado em 545-594 oC. O primeiro intervalo de temperatura está associado à redução de NiO ou ReOx, e o segundo, à metanação do suporte (14-15). A presença do primeiro pico mostra que a redução carbotérmica que ocorreu durante a calcinação não foi completa. O catalisador 10Re/C apresentou o pico principal centrado em 245 oC com um ombro centrado em 314 oC, que pode ser associado aos diferentes estados de oxidação do ReOx (16). Além disso, nota-se que para os catalisadores bimetálicos, o deslocamento do pico principal aumenta com o aumento do teor de Re, que pode ser atribuído a uma maior interação das partículas com o suporte, já que as mesmas estavam mais dispersas [9].



**Figura 2.** Perfil de redução dos catalisadores.

*Testes Catalíticos*

A Tabela 2 mostra a atividade dos catalisadores na reação de hidrogenação do AL. O catalisador 5Ni/C apresentou uma baixa conversão de AL (14 %), como já reportado na literatura (17) e uma maior conversão comparado ao catalisador 10Re/C. O catalisador 10Re/C também mostrou baixa conversão (5 %). Todos os catalisadores bimetálicos apresentaram uma maior atividade quando comparados aos monometálicos: o aumento do teor de Re causa um aumento na conversão de AL. Comparando a taxa de AL consumido, os sistemas bimetálicos apresentaram uma maior atividade em relação aos catalisadores monometálicos. Todos os catalisadores bimetálicos apresentaram a mesma atividade (rAL = 0.10-0.13 h-1). Putrakumar *et al.* (18) trabalhou com esta reação utilizando catalisadores de Cu/Al2O3 e reportou que a hidrogenação do AL é uma reação sensível a estrutura, ou seja, a atividade depende do tamanho das partículas. Nossos resultados mostraram uma dispersão metálica similar para todos os catalisadores bimetálicos (6-17 %), sugerindo que o tamanho das partículas seja similar também. Esse fato explica o porquê das taxas de consumo de AL serem próximas para os sistemas bimetálicos.

**Tabela 2.** Efeito do teor de Re na conversão do AL e na seletividade a GVL. Condições reacionais: T = 90 oC, Pressão de N2 = 30 bar, Tempo = 4 h, [AL] = 0,5 % (m/m), Massa de catalisador = 100 mg, Solvente = H2O.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Conversão (%) | Taxa de Consumo de AL (h-1) | Seletividade (%) | | Balanço de Carbono (%) |
| GVL | AAL |
| 10Re/C | 5 | 0,03 | 100 | 0 | 100 |
| 5Ni/C | 14 | 0,04 | 100 | 0 | 95 |
| 5Ni-1Re/C | 44 | 0,11 | 99 | 1 | 96 |
| 5Ni-2Re/C | 58 | 0,12 | 99 | 1 | 97 |
| 5Ni-4Re/C | 66 | 0,10 | 98 | 2 | 99 |
| 5Ni-10Re/C500 | 72 | 0,13 | 97 | 3 | 100 |

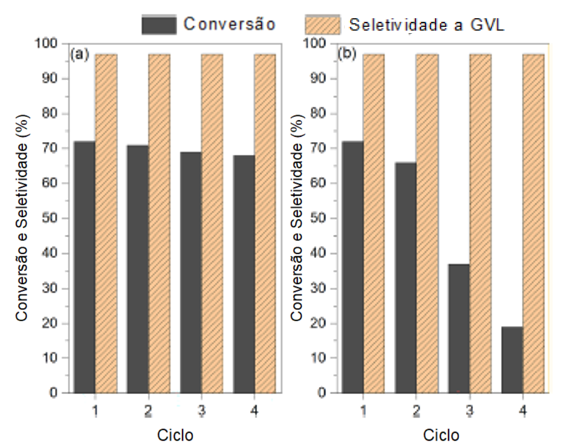
Os catalisadores foram seletivos apenas para a formação de GVL e uma pequena fração de a-angélica lactona (AAL) (0-3 %). A seletividade não variou com o teor de Re. Como a reação foi realizada em fase aquosa, esse resultado já era esperado. Devido ao baixo teor de AAL formado, pode‑se sugerir que a rota reacional favorecida foi a hidrogenação direta do grupo carbonila, gerando o ácido g‑hidroxivalérico seguida de sua desidratação, gerando a GVL (19).

**Tabela 3.** Efeito das condições reacionais na conversão do AL e na seletividade a GVL. Condições reacionais: Tempo = 4 h, [AL] = 0,5 % (m/m), Massa de catalisador (5Ni‑10Re/C500) = 100 mg, Solvente = H2O.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pressão de H2 (bar) | Temperatura (oC) | Conversão (%) | Seletividade (%) | | Balanço de Carbono (%) |
| GVL | AAL |
| 20 | 90 | 61 | 97 | 3 | 97 |
| 30 | 72 | 97 | 3 | 100 |
| 40 | 81 | 97 | 3 | 99 |
| 30 | 60 | 83 | 98 | 2 | 96 |
| 120 | 100 | 99 | 1 | 98 |

Visto que o catalisador 5Ni-10Re/C foi o mais ativo na hidrogenação a 90 oC e 30 bar, ele foi utilizado para analisar a influência da temperatura e da pressão no meio reacional. Esses resultados são exibidos na Tabela 3. Tanto o aumento da temperatura, quanto da pressão de H2, favoreceram a conversão de AL. Entretanto, a seletividade a GVL não apresentou diferença significativa (97-99 %). Hengst *et al.* (17), ao realizarem a hidrogenação do AL em fase aquosa, utilizando catalisadores 15% Ni/Al2O3 (m/m) a 30 bar (H2) e 200 oC, obtiveram uma conversão de 37 %. Nossos resultados mostraram que o catalisador 5Ni-10Re/C apresentou conversões maiores (72 e 100 %) a mesma pressão (30 bar H2) e utilizando temperaturas menores, 90 e 120 oC, respectivamente, demonstrando uma performance promissora em condições de reação mais brandas.

Por fim, a estabilidade dos catalisadores 5Ni-10Re/C500 e 5Ni-10Re/C350 foi investigada em 4 ciclos de reuso, cujos resultados estão exibidos na Figura 3. O catalisador 5Ni‑10Re/C500 se mostrou mais estável, apresentando uma perca de atividade de apenas 6 % após 4 ciclos de reuso enquanto o catalisador 5Ni-10Re/C350 apresentou uma perca de atividade de 53 %. Essa perda de atividade foi associada à lixiviação das partículas metálicas.



**Figura 3.** Estabilidade do catalisador(a) 5Ni-10Re/C500 e (b) 5Ni‑10Re/C350. Condições reacionais: : T = 90 oC, Pressão (H2) = 30 bar, Tempo = 4 h, [AL] = 0,5 % (m/m), Massa de catalisador = 100 mg, Solvente = H2O.

Conclusões

As análises de DRX dos catalisadores calcinados mostrou que o tratamento térmico realizado a 500 oC por 3 h na presença de N2 promoveu a redução parcial do Ni e do Re como também evidenciou a formação de uma liga Ni-Re. O aumento do teor de Re aumentou a dispersão das partículas de Ni, entretanto, diminuiram sua redutibilidade, como mostrado no TPR.

Os catalisadores bimetálicos se mostraram eficientes, apresentando maiores conversões de AL, comparados aos monometálicos. Dentre os catalisadores bimetálicos, o 5Ni‑10Re/C500 foi o mais eficiente. A temperatura de calcinação mostrou-se um fator importante na dispersão metálica: ao utilizar uma temperatura maior (500 oC) a dispersão metálica foi cerca de 8 vezes menor que ao utilizar uma temperatura menor (350 oC). Entretanto, o catalisador calcinado a 350 oC apresentou grande instabilidade, perdendo 53 % da sua atividade após quatro ciclos de reuso, enquanto o catalisador calcinado a 500 oC praticamente não apresentou perda de atividade. Essa perda de atividade ocorreu devido à lixiviação das partículas metálicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), código de Financiamento 001, pela bolsa de estudos concedida.

Referências

1. C. P. Himénez-Gómez, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Top Catal.* **2017**, 60, 1040-1053.
2. A. Morone, M. Apte, R. A. Pandey. *Renew Sustain Energy Rev*. **2015**, 51, 548-565.
3. D. He, I. T. Horváth, *J Organomet Chem*. **2017**, 847, 263-269.
4. M. Muñoz-Olasagasti, A. Sañudo-Mena, J. A. Cecilia, M. L. Granados, P. Maireles-Torres, R. Mariscal, *Top Catal*. **2019**, 62, 579-588.
5. K. Yan, C. Jarvis, J. Gu, Y. Yan, *Renew Sustain Energy Rev.* **2015**, 51, 986-997.
6. M. Nemanashi, J. H. Noh, R. Meijboom, *Appl Catal A*. **2018**, 550, 77-89.
7. I. I. Protsenko, L. Z. Nikoshvili, V. G. Matveeva, E. M. Sulman, *Top Catal*. **2020**, 63, 243-253.
8. A. S. Khromova, M. V, Bykova, A. O. Bulavchenko, D. Y. Ermakov, A. A. Saraev, V. V. Kaichev, R. H. Venderbosch, V. A. Yakovlev, *Top Catal*. **2016**, 59, 1413-1423.
9. L. Ma, L. Yan, A. H. Lu, Y. Ding, *Chin J Catal*. **2019**, 40, 567-579.
10. N. Yoshida, E. Ishizuka, K. I. Mashiko, S. Taniguchi, *Mater Lett*. **2007**, 61, 2096-2099.
11. W. Yu, J. Xu, H. Ma, C. Chen, J. Zhao, H. Miao, Q. Song, *Catal Commun.* **2010**, 11, 493-497.
12. S. Bakhshandeh, N. Setoudeh, M. A. A. A. Zamani, A. Mohassel, *J Min Metal Sect B*. **2018**, 54, 313-322.
13. F. Yang, D. Liu, H. Wang, X. Liu, J. Han, Q. Ge, X. Zhu, *J Catal.* **2017**, 349, 84-97.
14. J. Zhang, F. Lu, W. Yu, J. Chen, J. Gao, J. Xu, *RSC Adv*. **2018**, 8, 8152-8163.
15. E. Van Steen, F. F. Prinsloo, *Catal Today*. **2022**, 71, 327-334.
16. S. R. Bare, S. D. Kelly, F. Vila, E. Boldingh, E. Karapetrova, J. Kas, G. E. Mickelson, F. S. Modica, N. Yang, J. Rehr, *J Phys Chem C.* **2011**, 115, 5740-5755.
17. K. Hengst, M. Schubert, H. W. P. Carvalho, C. Lu, W. Kleist, J. D. Grunwaldt, *Appl Catal A*. **2015**, 502, 18‑26.
18. B. Putrakumar, N. Nagaraju, V. P. Kumar, K. V. R. Chary, *Catal Today*. **2015**, 250, 209-217.
19. C. Li, X. J. Di, C. H. Liang, *J Fuel Chem Tech*. **2018**, 46, 161-170.