Síntese e Aplicação de Catalisadores Mistos MgxAlOy–SiO2 para o Beneficiamento de Etanol a 1,3-Butadieno

Maynara Lurriele de Alcântara Santos1; Henrique Poltronieri Pacheco1; Fabio Souza Toniolo1\*

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

*\*E-mail: toniolo@peq.coppe.ufrj.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – O etanol tem atraído bastante atenção da indústria nos últimos anos pelo seu apelo sustentável, podendo ser obtido da decomposição de biomassa. Não apenas sua aplicação no setor energético como potente combustível, mas sua conversão a produtos de maior valor agregado tem sido destaque comercial. Neste trabalho, buscou-se sintetizar um novo catalisador misto do tipo MgxAlOy–SiO2 para estudar sua aplicação no beneficiamento de etanol a um produto de grande importância, especialmente, para a indústria de plásticos e polímeros, o 1,3-butadieno. Para tal, variou-se a razão molar Mg:Al:Si do catalisador e foi observado que essa variação de teor molar influencia fortemente a seletividade dos produtos da reação. Para a produção do 1,3-butadieno, o melhor catalisador foi o 3:1:1, com seletividade de 23 % a 723 K, que propiciou um adequado balanço de sítios ácidos e básicos ativos para as reações de desidrogenação, condensação e desidratação.

*Palavras-chave: 1,3-butadiene, beneficiamento de etanol, catálise heterogênea*

ABSTRACT – Ethanol has drawn a lot of attention from the industry in recent years due to its sustainable appeal, being able to be obtained from the decomposition of biomass. Not only its application in the energy sector as a potent fuel, but its conversion to higher added value products has been a commercial highlight. In this work, we sought to synthesize a new mixed catalyst MgxAlOy–SiO2 to study its application in the upgrading of ethanol to a product of great importance, especially for the plastics and polymers industry, 1,3-butadiene. To this end, the Mg:Al:Si molar ratio of the catalyst was varied and it was observed that this variation in molar content strongly influence the selectivity of the reaction products. For the production of 1,3-butadiene, the best catalyst was 3:1:1, with a selectivity of 23 % at 723 K, which provided an adequate balance of acidic and basic active sites for dehydrogenation, condensation and dehydration reactions.

*Keywords: 1,3-butadiene, ethanol upgrading, heterogeneous catalysis*

## Introdução

A tendência a práticas e processos sustentáveis vista na indústria hoje tem aberto caminho para a aplicação de fontes renováveis de energia e uso de matéria-prima não-fóssil. Nesse sentido, o etanol (EtOH), que pode ser obtido da decomposição e fermentação de biomassa, tem recebido grande atenção de pesquisadores (1–3). Novas tecnologias são desenvolvidas para a conversão de bioetanol em biocombustíveis no setor automobilístico (4) e no de aviação (5,6). Ademais, EtOH é aplicado em variados processos de conversão a produtos de maior valor agregado por se tratar de uma molécula plataforma. Entre esses produtos de grande importância para a indústria química estão etileno, hidrogênio, 1-butanol (BuOH), dietil éter (DEE) e 1,3-butadieno (BD) (7–9).

Dentre esses, o BD é um dos destaques na indústria. Estudos apontam que a demanda por unidades fabris automotivas, de plásticos e de polímeros tem aumentado e isso tem impactado positivamente a demanda de produtos derivados desse químico. Além disso, a inovação do biobutadieno deve criar novas oportunidades para o mercado nos próximos anos (10). Atualmente, sua produção industrial acontece por dois principais métodos: isolamento de frações do craqueamento a vapor de nafta de hidrocarbonetos parafínicos para a fabricação de etileno e seus homólogos superiores, responsável por mais de 95% da produção mundial de BD (11) ou a desidrogenação catalítica e oxidativa de n-butano e n-buteno (tecnologias que dependem de matéria-prima derivada do petróleo) (12). Nos últimos anos, no entanto, tem-se observado um renovado interesse da indústria e, consequentemente, da academia na produção do BD *via* etanol devido à sua relevância ambiental, política e econômica. As inúmeras vantagens do EtOH o tornam uma matéria-prima promissora para a produção de BD sustentável. Além disso, ao contrário de outras matérias-primas renováveis incipientes, o EtOH já é uma importante *commodity* global de escala industrial (13).

Quando analisamos a natureza dos catalisadores envolvidos na otimização da conversão do EtOH a BD, a literatura sugere que componentes básicos e desidrogenantes desempenham um papel fundamental na formação do produto. Um exemplo clássico é o do MgO, que é um típico catalisador para a reação de Guerbet e também está frequentemente presente no processo de Lebedev para a formação do BD (14). Em sistemas puramente básicos, o rendimento e a seletividade a BD são geralmente muito mais baixos do que aqueles observados com sistemas anfóteros. No entanto, vale ressaltar que a presença de sítios ácidos pode potencializar as rotas de desidratação concorrentes (14,15). Acredita-se que o equilíbrio entre as propriedades ácidas e básicas do catalisador, ou seja, o adequado ajuste desses sítios seja crucial para otimizar a produção de BD (16,17).

Niiyama e colaboradores utilizaram um catalisador MgO-SiO2 (75 % molar MgO) para investigar o mecanismo dessa reação, estudando a correlação entre as propriedades ácido-básicas e a atividade desses catalisadores. Como a etapa controladora dessa reação é a desidrogenação do EtOH catalisada por sítios básicos, os autores esperavam que a taxa de formação do BD fosse aumentar com o teor de MgO, o que não foi o caso. Quando o catalisador MgO foi usado, crotonaldeído foi encontrado nos produtos, indicando que o MgO tem uma atividade catalítica na reação de condensação aldólica. A baixa atividade do catalisador MgO na reação foi atribuída à baixa atividade de desidratação para a etapa final catalisada por sítios ácidos. Com isso, os autores concluíram que ambos sítios ácidos e básicos são necessários para aumentar a produtividade de BD (18). Outro importante sistema que vem sendo estudado é catalisador de óxido duplo MgxAlOy na reação de conversão do EtOH a produtos superiores (19–21). Em um estudo, os óxidos foram sintetizados por diferentes métodos de preparo e aplicado na condensação catalítica do EtOH. O catalisador mostrou-se ativo tanto para a reação de desidratação (pela presença de sítios ácidos) quanto para as reações de hidrogenação/desidrogenação (por sítios básicos de força média) (19). Em um estudo posterior, catalisadores de óxidos mistos derivados de hidrotalcita Mg3AlOx foram analisados e observou-se que o EtOH produziu principalmente BuOH e BD, apesar de quantidades consideráveis de etileno terem sido detectadas a altas temperaturas, sugerindo a existência de um intervalo de temperatura em que os sítios básicos são ativos, mas os sítios ácidos não (20). No entanto, apesar dos extensos estudos, a complexidade desse sistema permite que haja ainda tópicos a serem explorados, seja na melhor compreensão dos mecanismos de reação, seja no desenvolvimento de novos materiais catalíticos.

Nesse cenário, este trabalho procura contribuir no desenvolvimento de novos materiais que têm potencial de atuar como catalisadores para a produção de BD a partir da conversão do EtOH. Sabendo-se da importância das propriedades ácido-básicas, buscou-se explorar a combinação de óxidos de MgxAlOy e SiO2 e como a variabilidade composicional entre Mg, Al e Si pode alterar as características do material e, consequentemente, a atividade catalítica desse material na reação desejada. Assim, os catalisadores sintetizados foram empregados na reação de conversão de EtOH para avaliação do desempenho catalítico.

Experimental

*Preparo dos catalisadores*

Os catalisadores foram sintetizados por coprecipitação, baseando-se na metodologia de Di Cosimo (22). A princípio, foram preparadas três soluções: uma delas contendo quantidades estequiometricamente calculadas, variando de acordo com a razão molar desejada, de nitratos de Mg e Al dissolvidas em água destilada; uma outra contendo TEOS (tetraetilortosilicato) diluído em EtOH na proporção volumétrica 1:5; e uma terceira com K2CO3 e KOH em água destilada como agente precipitante e para controle do pH. As três soluções foram sendo adicionadas concomitantemente gota a gota em um béquer contendo 300 mL de água destilada buscando manter o pH em torno de 10. Quando as soluções dos nitratos e do TEOS haviam sido totalmente adicionadas, o sistema foi deixado sob agitação magnética por 40 min a 333 K.

Finalizado esse tempo, o sólido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada. Em seguida, o filtrado foi colocado em estufa a 393 K em ar estático durante a noite para remoção de água superficial. Depois da secagem, o sólido passou por tratamento térmico baseado nos estudos de Ramasamy *et al.* (23) e Pacheco (24) para obtenção dos óxidos desejados. A amostra foi aquecida à taxa de 1 K·min-1 até a temperatura de 873 K e mantida por 12 h. Por fim, o óxido resultante teve sua granulometria ajustada para o intervalo de 106–180 *μ*m.

*Caracterização*

Entre as caracterizações que serão utilizadas para identificação das propriedades do catalisador estão: difração de raios-X (DRX), para detectar as fases presentes, com difratogramas no intervalo 2º<2*θ*<90º e passo de 0,05º; fisissorção de N2 a 77 K para determinar propriedades texturais como área específica, diâmetro médio e volume de poros; dessorção à temperatura programada (TPD) de moléculas de CO2 e NH3 que foi conduzida com uma corrente de 60 mL·min-1 de He a 20 K·min-1, da temperatura ambiente a 1073 K, para quantificar os sítios ácidos e básicos do catalisador; e, para obtenção de imagens que elucidassem a morfologia do material, microscopia eletrônica de varredura (MEV).

*Avaliação catalítica*

Para a avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de conversão do EtOH, a princípio, estudou-se a influência da temperatura na performance do catalisador equimolar (Mg:Al:Si:: 1:1:1), no intervalo de 523 a 723 K e, depois de escolhida a temperatura de trabalho, avaliou-se o comportamento dos demais catalisadores para o mesmo sistema.

A reação ocorreu em um reator de quartzo em U, com leito catalítico contendo 100 mg de catalisador. A temperatura da reação foi controlada por um termopar localizado na altura do leito. A corrente de alimentação continha o argônio (Ar) como gás de arraste e EtOH (reagente ACS ISO, Merck) à vazão de 25 mL·min-1. A quantidade de EtOH alimentada foi estimada em 5 % pela equação de Antoine e era dependente da temperatura do saturador no qual estava contido inicialmente. A corrente de saída era encaminhada ao cromatógrafo (Shimadzu GC-2014) de duas colunas (PoraBOND Q, 50 m 0,32 mm I.D.; e Carboxen 1010, 30 m 0,53 mm I.D.), uma com detector FID e outra, para produtos mais leves, com detector TCD. O processamento dos dados foi realizado pelo *software* GCSolution v. 2.32, que fornecia informações sobre o desempenho catalítico. Antecedendo cada reação, o catalisador era submetido a um tratamento térmico com vazão de Ar em uma taxa de 10 K·min-1 até 773 K por 60 min.

A conversão de EtOH e a seletividade dos produtos foram calculadas pelas seguintes reações:

$$Conversão \left(\%\right)=\left({\left(F\_{i}-F\_{f}\right)}/{F\_{i}}\right)×100$$

$$Seletividade \left(\%\right)=\left({C\_{k}}/{C\_{T}}\right)×100$$

onde *Fi* e *Ff* representam as quantidades de EtOH na entrada e saída do reator, respectivamente, determinadas pela análise cromatográfica; *Ci­*, a concentração de um determinado produto *i*; e *CT*, a soma da concentração de todos os produtos.

## Resultados e Discussão

*Ensaios catalíticos*

Para as primeiras etapas dos testes catalíticos, analisou-se a influência da temperatura sobre a conversão e seletividade do catalisador equimolar (Mg:Al:Si:: 1:1:1) na reação de conversão de EtOH, mantendo todas as outras condições experimentais constantes, ou seja, o leito catalítico continha 100 mg do catalisador, a vazão de Ar foi constante de 25 mL·min-1, a pressão do sistema foi mantida a 1,1 bar e as temperaturas estudadas foram: 523 K, 573 K, 623 K, 673 K e 723 K.

Os resultados da avaliação catalítica mostrando a conversão do EtOH e a seletividade aos produtos para o catalisador equimolar (Mg:Al:Si:: 1:1:1) em diferentes temperaturas está sumarizado na Figura 1. Resultados na temperatura de 523 K não são discutidos, pois não foi detectada conversão relevante de EtOH para essa temperatura. Os produtos mais abundantes identificados pelo detector FID foram etileno, acetaldeído (AcH), butenos, BD, DEE e BuOH, além de outros hidrocarbonetos como metano, etano, propano, propeno, referenciados como C1–C3. Essa pluralidade de produtos era prevista justamente pela, já citada, característica do etanol de molécula plataforma. Devido à natureza endergônica da reação, espera-se que o aumento da temperatura favoreça a conversão do EtOH, o que é observado nesse estudo, já que a conversão foi de cerca de 1 %, quando a temperatura era de 573 K, para 37,21 % na maior temperatura estudada, 723 K.

**Figura 1.** Conversão de EtOH e seletividade de produtos do catalisador equimolar. Massa de catalisador: 100 mg, vazão volumétrica de Ar 25 mL·min-1 com 5 % de EtOH na corrente, pressão mantida a 1,1 bar.

Com relação aos compostos formados, destaca-se a tendência contrária nos produtos da desidratação: com o aumento da temperatura ocorre o aumento da seletividade a etileno, enquanto a seletividade a DEE diminui. Esse comportamento está coerente com outros previamente estudados (25–27) e pode ocorrer pelo fato de a reação de formação de etileno ocorrer endotermicamente via intramolecular, enquanto a desidratação intermolecular a DEE é uma reação exotérmica (27). Além disso, o DEE pode ser um intermediário do etileno, levando a esse produto depois de sua decomposição (28).

A seletividade a AcH decai com o aumento da temperatura no intervalo analisado, indo de 67,3 % a 34,6 %. Estudos anteriores sobre a desidrogenação de EtOH a AcH observaram que a seletividade desse produto se manteve estável ou apresentou aumento no intervalo de 473 K a 573 K, porém começou a decair a partir disso, devido ao favorecimento da formação de produtos provenientes de sua condensação, além da desidratação do EtOH a etileno (29, 30). Entre os produtos provenientes da condensação do AcH está o BuOH, que apresentou maior seletividade em 673 K, 6,6 %. A alta seletividade de AcH e, simultaneamente, a nula seletividade de BuOH na temperatura de 573 K pode ser explicada pela inibição da reação de condensação a baixas temperaturas. Após o aumento da temperatura, nota-se um aumento na seletividade desse álcool. No entanto, ao elevar ainda mais a temperatura para 723 K, a seletividade observada para o BuOH é 6,3 %. Essa tendência de comportamento pode estar coerente com o comportamento do tipo volcano observado previamente, que atribui a estabilidade e, em seguida, diminuição de seletividade do BuOH à sua decomposição em butenos (31).

A literatura indica a existência de uma forte relação entre as seletividades de AcH e BD, sugerindo que a condensação do AcH constitui a etapa determinante da velocidade do mecanismo de reação para a formação do BD (32). Essa suposição pode ser reforçada pela tendência oposta das seletividades desses dois produtos observada nesse trabalho, no qual a seletividade máxima de BD (12,3 %) foi obtida quando a de AcH foi a menor observada (34,6 %). Ainda é pouco evidente a relação entre a seletividade do BD, a temperatura e o sistema catalítico usado, de modo que temperaturas ideais devem ser encontradas caso a caso (33). Assim, para o sistema aqui estudado, escolheu-se a temperatura de 723 K para avaliação do desempenho dos catalisadores não equimolares.

Definida a temperatura de trabalho, buscou-se, então, compreender o comportamento dos diferentes catalisadores nas mesmas condições de reação (Figura 2). Novamente, os produtos mais abundantes detectados foram etileno, AcH, butenos, BD, DEE e BuOH. O valor da conversão do EtOH sofreu uma diminuição para o catalisador com maior quantidade de Si (Mg:Al:Si:: 1:1:3) e aumento para os catalisadores com maiores quantidades de Mg (Mg:Al:Si:: 3:1:1) e Al (Mg:Al:Si:: 1:3:1), quando comparados ao equimolar. Isso pode ter acontecido, porque maiores quantidades de Mg e Al pode ter gerado novos sítios ativos nos catalisadores e favorecido a etapa limitante da reação, enquanto a adição de Si, além da natureza pouco reativa da sílica, pode ter ocasionado a obstrução dos sítios que já estavam presentes no catalisador equimolar.

**Figura 2.** Conversão de EtOH e seletividade de produtos dos catalisadores equimolar (Mg:Al:Si:: 1:1:1), 1:1:3, 1:3:1, 3:1:1. Massa de catalisador: 100 mg, vazão volumétrica de Ar 25 mL·min-1 com 5 % de EtOH na corrente, temperatura 723 K, pressão mantida a 1,1 bar.

A função dos sítios ácidos fortes nas reações de desidratação do álcool permanece em debate, por outro lado, parece haver um consenso maior com relação a contribuição dos sítios básicos. Tanto para sistemas MgO–SiO2 como para óxidos duplos Mg–Al é esperado a presença de sítios básicos fracos superficiais, possivelmente proveniente de grupos hidroxila, que desidrogenem o EtOH; pares Mg–O de força média, que permitem a condensação aldólica; os ânions de oxigênio tricoordenados (O2-) fortemente básicos, que podem ser rapidamente desativados devido ao seu envenenamento por produtos de condensação. É importante ressaltar que os mecanismos envolvidos nessa reação requerem ação coparticipante entre sítios ácidos e básicos, o que significa que não apenas o número e a força do sítio ativo, mas também a proximidade são fundamentais para a conversão seletiva de EtOH (34,35). A concentração superficial de sítios básicos fracos e de força média aumenta com o aumento do teor de Al na amostra. As reações que requerem sítios básicos fortes, como desidrogenação e condensação, envolvem a formação inicial de etóxido de superfície em um par ácido de Lewis–base forte (22).

Para o catalisador Mg:Al:Si:: 1:1:3 é majoritária a formação do DEE e, seguidamente, etileno, produtos da desidratação do EtOH. Como já foi discutido em outros trabalhos, sistemas semelhantes ao utilizado aqui, com baixos teores de Mg, apresentam sítios básicos fracos e sítios ácidos fortes o suficiente para catalisar a desidratação do EtOH; também, a característica ácida de Brønsted da sílica favorece esse resultado (36). Não há formação de produtos de condensação possivelmente pela ausência de pares de sítios ácido–base forte.

A combinação das propriedades ácido-base desempenha um papel fundamental no complexo mecanismo de reação envolvido na conversão do EtOH a produtos superiores. Modificações de Mg e Al permitem alterar as propriedades ácido-base dos catalisadores de óxidos duplos. No catalisador Mg:Al:Si:: 1:3:1, é esperado que a predominância de Al tenha como produto primário o etileno, fruto da desidratação do etanol em sítios ácidos, favorecido por altas temperaturas. De fato, entre os catalisadores analisados, o Mg:Al:Si:: 1:3:1 possuiu a maior seletividade a etileno com 43,5 %. A formação de BD e BuOH, que depende da interação com sítios básicos, é pouco expressiva.

A maior seletividade para BD foi encontrada no catalisador com maior teor de Mg (Mg:Al:Si:: 3:1:1). Além desse, outro produto com notável aumento de seletividade quando comparado aos demais catalisadores é o BuOH, que alcançou 9,7 % de seletividade nesse material. Apesar da significativa seletividade de etileno, 35,1 %, uma redução apreciável é vista na seletividade do outro produto da desidratação do EtOH, DEE, atingindo seu valor mínimo de 9,8 %. Ao comparar com o catalisador equimolar, é possível notar um aumento na seletividade de BD e, simultaneamente, uma redução na de AcH. No mecanismo de reação, após a formação de AcH pela desidrogenação do EtOH, ocorre a geração de espécies de carbânions em sítios ácidos e básicos adjacentes. Os sítios ácidos adsorvem as moléculas de AcH e os sítios básicos abstraem o próton desse aldeído, gerando espécies de carbânion. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico da espécie carbânion em direção ao AcH adsorvido, gerando assim o acetaldol. Essas etapas são consideradas por muitos autores como as mais lentas da reação (37). Assim, supõe-se que o teor majoritário de Mg pode ter proporcionado a geração desses tipos de sítios.

## Conclusões

O catalisador à base de óxidos duplos Mg–Al e SiO2 produzido por coprecipitação mostrou-se ativo para a conversão de EtOH a produtos de maior valor agregado. Verificou-se que alterações na razão molar Mg:Al:Si levam a diferentes comportamentos quanto à conversão de EtOH e seletividade a produtos. O melhor desempenho com relação a seletividade a BD foi apresentado por aquele catalisador com maior teor de Mg (Mg:Al:Si:: 3:1:1). Supõe-se que essa configuração tenha propiciado a formação de arranjo de sítios ativos adequado para condensação aldólica do AcH produzido da desidrogenação inicial do EtOH.

## Agradecimentos

Esse trabalho foi apoiado e financiado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

## Referências

1. S.M.A.H. Siddiki; A.S. Touch, *Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization*, Elsevier, **2020**, pp. 225-250.
2. Xiu, S.; Shahbazi, A. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, 16, 4406−4414.
3. Q. Zhang, W. Liu, B. Chen, S. Qiu, T. Wang. *Energy Convers. Manag.*, **2020**, 216, 112914.
4. B. R. Kumar, S. Saravanan. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 60, 84-115.
5. H. Wei, W. Liu, X. Chen, Q. Yang, J. Li, H. Chen. *Fuel*, **2019**, 254.
6. A.M. Petersen, F. Chireshe, O. Okoro, J. Gorgens, J. Van Dyk. *Fuel Processing Technology*, **2021**, 219, 106879.
7. Y. Ma, X.R. Wang, T. Li, J. Zhang, J. Gao, Z.Y. Sun. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2021**, 46,54, 27330-27348.
8. D. Sun, Y. Li, C. Yang, Y. Su, Y. Yamada, S. Sato. *Fuel Processing Technology*, **2020**, 197, 106193.
9. X. Dong, D. Lu, Q. Fan, H. Gong. *Computational Materials Science*, **2023**, 219, 111979.
10. Butadiene Market - Growth, Trends, Covid-19 Impact, And Forecasts (2023-2028). *Mordor Intelligence*, 2023, Hyderabad, India.
11. W. C. White. *Chemico-Biological Interactions*, **2007**, 166, 10-14.
12. J. Grub, E. Loser. *Butadiene in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2012**, Wiley-VHC, Weinheim.
13. G. Polamaza; P. Arango; M. Capron; F. Dumeignil, *Cat al. Sci. Techn ol.*, **2020**, 10, 4860-4911.
14. B. B. Corson; H. E. Jones; C. E. Welling; et al. *Ind. Eng. Chem.* **1950**, 42, 359-373.
15. V. Sushkevich; I. Ivanova; V. Ordomsky; E. Taarning. *ChemSusChem*, **2014**, 7, 2527-2536.
16. C. Angelici; M. E. Z. Velthoen; B. M. Weckhuysen; P. C. A Bruijninc. *Chemsuschem*, **2014**, 7, 2505-2515.
17. W. Zhang; D. Fan; Y. Yu. *New Journal of Chemistry*, **2022**, 46, 559-571.
18. H. Niiyama; S. Morii; E. Echigoya. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **1972**, 45, 655-659.
19. M. León; E. Díaz; S. Ordóñez. *Catalysis Today*, **2011**, 164, 436-442.
20. S. Ordóñez; E. Díaz; M. León; L. Faba. *Catalysis Today*, **2011**, 167, 71-76.
21. J. Quesada; L. Faba; E. Díaz; S. Ordóñez. *ChemCatChem*, **2018**, 10, 3583-3592.
22. Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., et al., *Journal of Catalysis*, **1998**, 178, 499–510.
23. Ramasamy, K. K., Gray, M., Job, H., et al., *Topics in Catalysis*, **2016**, 59, 46–54.
24. H. P. Pacheco, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.
25. R. Inoue, A. Ichikawa, K. Furukawa. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1957**, 60, 37-40.
26. T. K. Phung, A. Lagazzo, M. A. R. Crespo, V. S. Escribano, G. Busca. *Journal of Catalysis*, **2014**, 311, 102-113.
27. G. Chen, S. Li, F. Jiao, Q. Yuan. *Catalysis Today*, **2007**, 125, 111–119.
28. T. K. Phung, G. Busca. *Chemical Engineering Journal lied*. **2015**, 272, 92-101.
29. D. Yu, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li. *Chinese Journal of Catalysis*, **2019**, 40, 1375–1384.
30. G. Pampararo, G. Garbarino, P. Riani, M. V. García,V. S. Escribano, G. Busca. *Applied Catalysis A, General*, **2020**, 602, 117710.
31. Z, Wang, M. Yin, J. Pang, X. Li, Y. Xing, Y. Su, S. Liu, X. Liu, P. Wu, M. Zheng, T. Zhang. *Journal of Energy Chemistry*, **2022**, 72 306-317
32. S. Da Ros, M. D. Jones, D. Mattia, M. Schwaab, F. B. Noronha, J. C. Pinto. *Applied Catalysis A: General*, **2017**, 530, 37-47.
33. E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degrève, P. A. Jacobs, B. F. Sels. *Chem. Soc. Rev*, **2014**, 43, 7917-7953.
34. G. Pomalaza, P. A. Ponton, M. Caprona, F. Dumeignil. *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, 4860-4911.
35. C. Angelici, M. E. Z. Velthoen, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijnincx. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 2869-2879.
36. J. L. Vieira, P. Destro, L. O. Laier, C. M. P. Marques, J. M. R. Gallo, J. M. C. Bueno. *Molecular Catalysis*, **2022**, 532, 112718.
37. J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. J. L. Ginés, E. Iglesia. *Journal of Catalysis* **2000**, 190, 261–275.