Efeitos da adição de metais à zeólita Beta na conversão de etanol a hidrocarbonetos

Roberta S. Costa, Raquel M. Cavalcante e Mônica A. P. da Silva

Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 21941-909, Brasil.

E-mail para contato: monica@eq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Os efeitos da adição de Fe, Zn, Co e Ni à zeólita Beta, por meio de troca iônica, foram avaliados na conversão de etanol a hidrocarbonetos. Os catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de 29Si e 27Al, fisissorção de nitrogênio e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH3). Os testes catalíticos foram realizados a 475 oC e pressão ambiente. A adição dos metais à zeólita beta promoveu o aumento da densidade de sítios ácidos totais, exceto para o Fe. Para todos os catalisadores, o produto majoritário foi o eteno. Para os catalisadores com Zn e Co foi observada a formação de propeno e parafinas C1-C3. O catalisador com Ni apresentou a maior desativação, enquanto a adição de Fe ocasionou uma redução considerável na acidez, devido à formação de alumínio extrarrede, produzindo exclusivamente eteno.

*Palavras-chave: Beta, metais, etanol, propeno, hidrocarbonetos*

ABSTRACT - The effects of adding Fe, Zn, Co, and Ni to Beta zeolite through ion exchange were evaluated in ethanol conversion to hydrocarbons. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), magic angle rotation nuclear magnetic resonance spectrometry (MAS-NMR) of 29Si and 27Al, nitrogen physisorption and ammonia temperature-programmed desorption (TPD-NH3). Catalytic tests were performed at 475 oC and ambient pressure. The metal addition to beta zeolite increased total acid site density, except for Fe. For all catalysts, the major product was ethene. For catalysts with Zn and Co, the formation of propene and C1-C3 paraffin were observed. The catalyst with Ni showed the highest deactivation, while the addition of Fe caused a considerable acidity reduction due to the formation of extra-framework aluminum, producing exclusively ethene.

*Keywords: Beta, metals, ethanol, propene, hydrocarbons*

## Introdução

Com o aumento da demanda por energia e o maior rigor das legislações ambientais, a biomassa vem sendo reconhecida como um dos recursos mais viáveis para a produção de biocombustíveis. Dentre os recursos energéticos renováveis, o etanol se destaca. A síntese de hidrocarbonetos a partir de etanol é amplamente reportada na literatura, principalmente de olefinas leves de até 4 carbonos e de hidrocarbonetos na faixa da gasolina (1–7).

Entre as olefinas leves que podem ser produzidas a partir de etanol, o eteno tem um grande destaque. Um dos principais produtos provenientes do eteno é o polietileno, responsável pelo consumo de praticamente a metade do eteno produzido em todo o mundo (8,9).

A rota de desidratação do etanol para a obtenção de olefinas é a mais consolidada na literatura empregando catalisadores ácidos, como zeólitas ou aluminas. A distribuição de produtos da conversão de etanol obtida via catálise ácida depende da densidade e da força dos sítios ácidos.

O uso de zeólitas HBEA na conversão de etanol tem sido reportado na literatura, porém de forma bem modesta. A HBEA, também conhecida como zeólita Beta, é pouco estável na reação de etanol devido à sua baixa acidez e a facilidade em formar coque no interior dos poros.

As zeólitas podem ser modificadas por diversas estratégias (adição de metais ou fósforo, desaluminização e dessilicação) visando aumentar sua atividade e seletividade catalíticas (6,7,10,11). A acidez das zeólitas tem um papel fundamental na distribuição de produtos da desidratação do etanol. Quando um catalisador apresenta uma acidez muito fraca produz preferencialmente eteno, no caso de uma acidez muito forte ocorre uma intensa formação de coque. Essa formação de coque promove a desativação dos sítios ácidos responsáveis pela formação de propeno e hidrocarbonetos superiores. Para contornar esse problema, é necessário fazer uma modificação na acidez para se obter sítios ácidos moderados.

A adição de metais em zeólitas tem como objetivo modificar as propriedades texturais e seus sítios ativos, afetando nas seletividades de produtos de acordo com a sua aplicação (7,12). Li *et al.* (7) verificaram que a adição de metais de transição à HZSM-5 diminuiu a acidez de Brönsted e, consequentemente, reduziu a formação de coque aumentando a estabilidade da zeólita e favorecendo a formação de olefinas leves.

Assim, o objetivo do trabalho foi investigar os efeitos da adição de metais na distribuição de produtos da conversão de etanol.

## Experimental

*Preparo dos catalisadores*

A adição de Zn, Fe, Co e Ni à zeólita Beta SAR 30 (CENPES/PETROBRAS) foi realizada pelo método de troca iônica, utilizando como sais precursores Zn(NO3)2.6H2O, Fe(NO3)2.9H2O, Ni(NO3)2.6H2O e Co(NO3)2.6H2O, respectivamente (12–14). Foram preparados 500 mL de uma solução 0,3 mol L-1 do sal precursor. Dessa solução 90 mL foram adicionados a 15 g da zeólita mantendo-se uma razão de 6 mL de líquido por grama de zeólita (12). O pH da suspensão foi regulado utilizando gotas de HNO3 PA 65% (Vetec) e NH4OH PA 28-30% (Vetec). Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes, resultando no total de três trocas iônicas. Os catalisadores trocados foram calcinados empregando uma vazão de ar sintético de 200 mL min-1 e taxa de aquecimento de 5 °C min-1 até 500 °C e mantendo-se nesta temperatura por 5 horas. A nomenclatura adotada para os catalisadores foi XBeta, onde X representa o metal adicionado.

*Caracterização dos catalisadores*

A análise de fluorescência de raios X (FRX) dos catalisadores foi realizada empregando um espectrômetro de raios X Rigaku modelo Primini equipado com tubos de raios X com alvo de paládio. As análises de ressonância magnética nuclear (RMN-MAS) de 29Si e 27Al foram realizadas em equipamento Bruker Avance III 400 (9,4 Tesla).

As análises de adsorção física de N2 foram feitas a – 196 ºC num equipamento ASAP 2020 da Micromeritics em amostras pré-tratadas sob vácuo a 300 ºC por 18 h. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15mA, na faixa de 5º<2θ<90º com passo de 1,0 ºs-1. A cristalinidade relativa foi obtida pela razão entre o valor da intensidade do pico mais intenso do difratograma dos catalisadores trocados na região 2θ =22,50o e o valor da intensidade do mesmo pico da zeólita Beta (13).

As análises de termodessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH3) foram efetuadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massa QMG-220, PFEIFFER, com a adsorção de uma mistura 4% NH3/He (30 mL min-1) a 70 ºC durante 30 min. A dessorção de NH3 ocorreu entre 70 e 1000 ºC (20 ºC min- 1), com vazão de He de 30 mL min-1, sendo analisado o fragmento m/e=15.

*Testes catalíticos*

A conversão de etanol foi realizada em um reator tubular de leito fixo, operando à pressão atmosférica. Os catalisadores foram pré-tratados *in situ* empregando vazão de He de 30 mL min-1 a 500 ºC (10 ºC min-1) por 1 h. O etanol foi alimentado por uma bomba seringa BBRAUN e vaporizado a 200ºC e He como gás de arraste a 22 mLmin-1.O efluente do reator foi analisado em linha por cromatógrafo Agilent 6890, dotado de coluna HP-PLOT/Q com detector de ionização de chama.

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores*

De acordo com a Tabela 1, pode-se observar que houve uma maior incorporação de metal para o catalisador FeBeta devido ao fato de ser um cátion trivalente. Segundo a literatura, o Fe pode estar presente sob a forma de óxidos nanométricos além da forma de cátion trocado (12,14,15). Para os catalisadores trocados com Zn, Co e Ni, a incorporação foi bem menor (12).

A razão SiO2/Al2O3 (SAR) dos catalisadores foi calculada através das técnicas de FRX e RMN29Si, obtendo-se a SAR química e a SAR de rede, respectivamente. A diferença entre os valores da SARquim e a SARrede se deve ao fato que o alumínio extrarrede (Alextra), presente na zeólita Beta e nos demais catalisadores, não é contabilizado para calcular a SARrede. Os valores das SARquim e SARrede para os catalisadores trocados com Zn, Ni e Co não apresentaram variações significativas, porém, para o catalisador FeBeta foi observado um aumento considerável no valor da SAR. Esquivel *et al.* (12) e Cruz-Cabeza *et al.* (14) também observaram um significativo aumento da SAR para as zeólitas Beta trocadas com metais trivalentes. Esse aumento foi atribuído à desaluminização e à diminuição dos sítios ácidos de Brönsted e ao aumento dos sítios ácidos de Lewis para os catalisadores trocados com Fe.

Com a técnica de RMN27Al foi possível identificar picos de alumínio tetraédrico de rede que variam entre 55 e 68 ppm e os picos de alumínio de coordenação octaédrica extrarrede (Alextra) com o sinal em aproximadamente 0 ppm. Os percentuais de Alextra nos catalisadores são apresentados na Tabela 1. Foi detectada a maior concentração de alumínio extrarrede para o catalisador Beta (13,16,17) oriunda da etapa de decomposição do tetraetilamônio (TEA) em seu preparo. Porém pode-se observar uma diminuição considerável do percentual de Alextra para os catalisadores trocados, sendo mais acentuada para o NiBeta (12). Kamarudin *et al.* (16) relataram que ao adicionar Zn à zeólita Beta pode haver uma interação do Zn com o alumínio extrarrede presente na zeólita diminuindo sua concentração. Para o catalisador FeBeta, o aparecimento de bandas rotacionais intensas impossibilitou a integração do pico correspondente ao Alextra.

Os difratogramas mostraram que a adição de Fe, Zn, Ni e Co à zeólita Beta não promoveu a formação de fases adicionais, assim como não foram identificados picos característicos de óxidos cristalinos, sugerindo uma boa dispersão desses metais. Esses resultados estão de acordo com a literatura (12–15). Em contrapartida de acordo com os valores da cristalinidade relativa (CR) apresentados na Tabela 1, foi somente possível observar uma diminuição considerável da cristalinidade para o catalisador FeBeta. Essa redução pode ser atribuída à desaluminização da rede cristalina da zeólita. Segundo Esquivel *et al.* (12), metais trivalentes como Fe possuem uma maior capacidade de desaluminizar a zeólita, contribuindo para o colapso da estrutura.

**Tabela 1.** Teor de metal, SAR química e SAR de rede, teor de Al extrarrede e cristalinidade relativa dos catalisadores calcinados.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Metal (% m/m) | SARquim a | SARrede b | Alextra (%) c | CR (%) d |
| Beta | 0 | 17,58 | 30,6 | 31,1 | 100 |
| FeBeta | 6,95 | 31,83 | 39,2 | n.q.\* | 32 |
| ZnBeta | 2,59 | 15,87 | 31,6 | 4,3 | 95 |
| CoBeta | 1,65 | 19,18 | 30,4 | 6,4 | 85 |
| NiBeta | 2,71 | 17,54 | 28,7 | 3,3 | 95 |
| a – método FRX; b – método RMN29Si; c – método RMN27Al; d - método DRX ; \* - não quantificado |

As propriedades texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 2. O catalisador FeBeta apresentou a maior diminuição da área de microporos podendo ser atribuída ao maior teor de Fe incorporado e à possível formação de aglomerados metálicos nos microporos onde estão localizados os sítios de troca iônica (18,19). No entanto, as áreas de microporos dos demais catalisadores trocados com Zn, Ni e Co apresentaram uma leve diminuição, porém não muito significativa (14).

**Tabela 2.** Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Área de microp.(m2g-1) a | Vol. de microp. (cm3g-1) b | Vol. de mesop.(cm3g-1) b |
| Beta | 314 | 0,15 | 1,00 |
| FeBeta | 243 | 0,13 | 0,90 |
| ZnBeta | 275 | 0,13 | 1,07 |
| CoBeta | 294 | 0,14 | 1,13 |
| NiBeta | 274 | 0,14 | 1,06 |

a – método *t-plot*; b – método BJH.

A Tabela 3 mostra a densidade total de sítios ácidos dos catalisadores e a distribuição dos sítios ácidos por faixa de temperaturas baseadas no trabalho de Chen *et al.* (15). Pode-se observar que a adição de Zn, Co e Ni à zeólita Beta aumentou a densidade total dos sítios ácidos, sendo mais acentuada para os catalisadores ZnBeta e NiBeta, no qual também é possível observar um aumento percentual dos sítios ácidos fortes. No entanto, a adição de Fe reduziu a acidez total e manteve os percentuais da distribuição da força ácida praticamente constante em relação à zeólita Beta (15).

Esquivel *et. al.* (12), ao efetuarem TPD de piridina em zeólitas Beta trocadas com metais de transição, constataram que a adição de cátions divalentes (como Zn, Co e Ni) promoveu uma diminuição dos sítios ácidos de Brönsted e aumento da acidez de Lewis e verificaram que adição de Fe à zeólita Beta resultou na maior redução da acidez atribuída à desaluminização da zeólita.

Chen *et al.* (15) ao adicionar Fe à zeólita Beta, pelo método de troca iônica, também observaram uma diminuição da densidade total dos sítios ácidos, em contrapartida, ao adicionarem Fe à zeólita Beta pelo método hidrotérmico, perceberam um aumento considerável na acidez total. Segundo os autores, essa diferença de acidez em relação aos métodos de preparo foi atribuída à localização dos átomos de Fe. No método hidrotérmico os átomos de Fe se localizaram na rede cristalina da zeólita, enquanto no método de troca iônica os átomos de Fe se localizaram somente na superfície da Beta.

Martínez *et al.* (20) ao adicionar Ni à zeólita Beta por troca iônica constataram que o aumento da concentração de Ni incorporada promoveu uma diminuição dos sítios ácidos de Brönsted e um aumento dos sítios ácidos de Lewis. A relação encontrada entre o aumento de concentração de Ni incorporada à zeólita foi proporcional à concentração dos sítios ácidos de Lewis. Foi observado um valor máximo para a concentração de Ni de 2,5% (m/m). A diminuição dos sítios ácidos de Brönsted foi atribuída à troca de prótons presentes no grupo Si-OH-Al por cátions de Ni2+.

**Tabela 3.** Densidade total de sítios ácidos dos catalisadores calcinados.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Catalisador | Dens. total de sítios ácidos (µmol gcat-1) | Distribuição da força ácida (%) |
| Até 300 °C | 300-500 °C | T > 500 °C |
| Sítios fracos | Sítios moderados | Sítios fortes |
| Beta | 988 |  44  | 41 | 15 |
| FeBeta | 947 |  44 | 37 | 19 |
| ZnBeta | 5026 |  27 | 31 | 42 |
| CoBeta | 1710 |  35 | 29 | 36 |
| NiBeta | 4828 |  23 | 23 | 54 |

A Figura 1 mostra os perfis de TPD-NH3 para os catalisadores calcinados. Os picos foram decompostos por meio de ajustes Gaussianos, para identificar a temperatura de dessorção de amônia referente a cada pico. De acordo com os perfis, pode-se observar que os picos mais acentuados para os catalisadores Beta, FeBeta e CoBeta ficaram em temperaturas inferiores, enquanto para os catalisadores trocados com Zn e Ni os picos mais acentuados apresentaram um deslocamento para temperaturas mais elevadas demonstrando uma maior concentração de sítios fortes, como descrito na Tabela 3.

As temperaturas referentes a cada pico de dessorção de NH3 estão coerentes com dados da literatura que utilizaram a zeólita Beta e que adicionaram Zn, Fe pelo método de troca iônica (15, 21).



Figura 1. Perfis de TPD-NH3 para os catalisadores Beta (a), FeBeta (b), ZnBeta (c), CoBeta (d) e NiBeta (e).

*Testes catalíticos*

A conversão de etanol foi praticamente total para todos os catalisadores. No entanto, foi observada uma variação na distribuição de produtos em função do tempo de reação.

Para avaliar os efeitos da adição de metais à zeólita na conversão de etanol, testes catalíticos foram conduzidos a 475 oC e foi utilizada uma velocidade espacial de etanol (EWHSV) de 4,7 gEtOH gcat-1 h-1. Para o catalisador NiBeta, foi necessário modificar a velocidade espacial de etanol, pois ao utilizar uma EWHSV de 4,7 gEtOH gcat-1 h-1, formou-se uma elevada quantidade de coque após 15 minutos de reação, o que inviabilizou o prosseguimento da reação. Com isso para o catalisador NiBeta, foi utilizada uma velocidade espacial de 35 gEtOH gcat-1 h-1.

A Figura 2 ilustra o rendimento (Y) em produtos da conversão de etanol após 15 e 228 min de reação para cada catalisador.

Os produtos de reação foram identificados como parafinas de 1 a 3 carbonos (C1-C3 par), eteno (C2=), propeno (C3=), hidrocarbonetos de 4 carbonos (C4´s), dietiléter (DEE), acetaldeído (C2H4O), hidrocarbonetos com 5 carbonos (C5´s) e hidrocarbonetos com 6 carbonos ou mais (C6+).





Figura 2: Distribuição de produtos da conversão de etanol a 475 oC após 15 min (a) e 228 min (b) de reação. EWHSV de 4,7 gEtOH gcat-1 h-1 para os catalisadores Beta, FeBeta, ZnBeta e CoBeta e EWSV de 35 gEtOH gcat-1 h-1 para o catalisador NiBeta.

Após 15 minutos de reação observa-se que a zeólita Beta apresentou a maior formação de propeno (25%) e uma formação de parafinas C1-C3 e hidrocarbonetos C6+ em torno de 10%. No entanto, após 228 min de reação, o produto majoritário foi eteno indicando a formação de coque nos sítios ácidos fortes de Brönsted, responsáveis pelas reações de oligomerização e transferência de hidrogênio, o que favoreceu somente a formação de eteno (12–14).

Em contrapartida para os catalisadores ZnBeta e CoBeta constatou-se a formação de parafinas C1-C3 após 15 min de reação, sendo mais significativa para o catalisador trocado com Zn. Após 228 min de reação, o produto majoritário foi o eteno, entretanto, foi possível observar uma leve formação de parafinas C1-C3 e acetaldeído para o ZnBeta. Após 228 min de reação, o produto majoritário foi o eteno, entretanto, foi possível observar uma pequena formação de parafinas C1-C3 e de acetaldeído para o catalisador ZnBeta. Com a adição de Zn, pode ter ocorrido a formação de pequenas partículas de ZnO, que apresentam propriedades básicas e capazes de promover a rota de desidrogenação do etanol (1, 2, 8).

Segundo Takahashi *et al.* (22), na conversão de etanol utilizando zeólita, o eteno reage com outra molécula de eteno para formar propeno. O eteno também é convertido em buteno por dimerização. Propeno e butenos reagem novamente com o eteno formando olefinas C5 e C6, respectivamente. Consequentemente, ocorrem reações de ciclodesidrogenação entre uma molécula de propeno e duas moléculas de buteno formando aromáticos C6 – C8 e hidrogênio. O hidrogênio formado reage com as olefinas gerando parafinas. Com isso pode-se inferir que o maior rendimento em parafinas leves para os catalisadores trocados com Zn e Co pode estar relacionado à hidrogenação de olefinas leves.

Para o catalisador trocado com Fe formou-se apenas eteno para ambos os tempos reacionais. Esse comportamento pode ser atribuído à baixa acidez desse catalisador (Tabela 1) que não foi capaz de promover as reações subsequentes para a formação de hidrocarbonetos superiores.

Por fim, para o catalisador NiBeta observou-se a produção majoritária de eteno (em torno de 80%) tanto para 15 e 228 min de reação, mas também foi possível observar a formação de propeno e hidrocarbonetos C4, indicando uma menor desativação dos sítios ácidos responsáveis pelas reações subsequentes a partir do eteno.

A Figura 3 apresenta a relação da quantidade de propeno formada (QAC3F) e a quantidade de etanol alimentada (QAEA) para todos os catalisadores. Os resultados referentes aos catalisadores Beta, FeBeta, ZnBeta e CoBeta foram obtidos utilizando EWHSV de 4,7 gEtOH gcat-1 h-1, enquanto para o catalisador NiBeta foi utilizada EWHSV de 35 gEtOH gcat-1 h-1. Os perfis apresentados são oriundos de uma aproximação exponencial de primeira ordem, onde as linhas tracejadas são extrapolações para que seja possível a comparação dos resultados para a mesma quantidade acumulada de etanol alimentada.





Figura 3: Quantidades acumuladas de propeno para os catalisadores nas reações a 475 oC e EWHSV de 4,7 gEtOH gcat-1 h-1 para os catalisadores Beta, FeBeta, ZnBeta e CoBeta e EWSV de 35 gEtOH gcat-1 h-1 para o catalisador NiBeta.

De acordo com a Figura 3, é possível constatar que a alta reatividade do catalisador NiBeta permitiu utilizar uma EWHSV maior e, consequentemente, obteve-se uma maior quantidade acumulada de propeno (QAC3F). Esse comportamento pode ser atribuído à tendência dos catalisadores contendo Ni em formar produtos provenientes da reforma a vapor do etanol em temperaturas elevadas (17).

Martinez *et al.*(20), ao utilizarem catalisadores de zeólita Beta trocadas com Ni na reação de oligomerização do eteno, afirmaram que a presença de Ni favorece as reações de oligomerização de eteno formando hidrocarbonetos superiores, podendo ser também um fator que contribuiria para esse resultado.

De acordo com as Tabelas 2 e 3, é possível verificar que o NiBeta possui a segunda maior quantidade de sítios ácidos e a maior porcentagem de sítios ácidos fortes, apresentando a maior quantidade acumulada de propeno de aproximadamente de 3 g gcat-1, enquanto o catalisador Beta apresentou 0,75 g gcat-1 demonstrando que o catalisador NiBeta se mostrou mais favorável para a produção de propeno nessas condições.

## Conclusões

O método de preparo realizando três trocas iônicas consecutivas permitiu obter uma uniformidade da quantidade de metal incorporada, exceto para o catalisador FeBeta. A adição de Fe à zeólita Beta também contribuiu para a perda da cristalinidade. A zeólita Beta possui uma concentração razoável de alumínio extrarrede e o método de troca iônica diminuiu a concentração de alumínio extrarrede. A adição de Zn, Ni e Co contribuiu para o aumento da acidez total, porém o aumento foi mais expressivo em relação à densidade dos sítios ácidos fortes. A adição de Fe diminuiu a densidade ácida total, podendo ser atribuída à desaluminização e à formação de óxido de Fe sobre os sítios ativos. O catalisador ZnBeta apresentou um aumento da produção de parafinas C1-C3 e uma resistência à desativação pelo coque levemente superior em relação aos demais catalisadores. O catalisador NiBeta apresentou a maior formação de coque, quando avaliado nas mesmas nas condições dos demais catalisadores. Para o NiBeta, os resultados obtidos na maior velocidade espacial de etanol não promoveram um aumento nos rendimentos em propeno e hidrocarbonetos C4´s, em contrapartida resultou em um aumento considerável da quantidade acumulada de propeno formada.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao LABRMN-1/IQ/UFRJ pelas análises de RMN-MAS29Si eRMN-MAS27Al, ao LABTECH/EQ/UFRJ pelas análises de FRX, DRX e TPD-NH3 à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro-FAPERJ (E- 26/211.578/2021) pelo financiamento da pesquisa e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (307190/2022-6).

## Referências

1. C.R.V. Matheus; L.H. Chagas; G.G. Gonzalez; E.S. Falabella Aguiar; L.G. Appel, *ACS Catal*. **2018**, 8, 7667–7678.
2. F. Xue; C. Miao; Y. Yue; W. Hua; Z. Gao. *Green. Chem*. **2017,** 19, 5582-5590.
3. A. Klein; K. Keisers; R. Palkovits. *Appl. Catal. A Gen*. **2016**, 514, 192–202.
4. T.K. Phung; R. Radikapratama; G. Garbarino; A. Lagazzo; P. Riani; G. Busca. *Fuel. Process. Technol*. **2015**, 137, 290–297.
5. K. Van der Borght; V.V. Galvita; G.B. Marin. *Appl. Catal. A Gen*. **2015,** 492, 117–126.
6. M. Inaba; K. Murata; M. Saito; I. Takahara. *React Kinet. Catal. Lett.* **2006**, 88, 135–142.
7. X. Li; A. Kant; Y. He; H.V. Thakkar; M.A. Atanga; F. Rezaei. *Catal. Today*. **2016,** 276, 62–77.
8. J. Sun; Y. Wang. *ACS Catal*. **2014**, 4, 1078–1090.
9. J. Meeprasert; S. Choomwattana; P. Pantu; J. Limtrakul in Nanotechnology 2009, Technical Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, 2009, Vol. 3, 288–91.
10. W. Dai; S. Zhang; Z. Yu; T. Yan; G. Wu; N. Guan. *ACS Catal.* **2017**, 7, 3703–3706.
11. Z. Nawaz; S. Qing; G. Jixian; X. Tang; F. Wei. *J Ind Eng. Chem.* **2010**, 16, 57–62.
12. D. Esquivel; A.J. Cruz-Cabeza; C. Jiménez-Sanchidrián; F.J. Romero-Salguero. *Microporous Mesoporous Mater*. **2013**, 179, 30–39.
13. D. Esquivel; A.J. Cruz-Cabeza; C. Jiménez-Sanchidrián; F.J. Romero-Salguero. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011,** 142, 672–679.
14. A.J. Cruz-Cabeza; D. Esquivel; C. Jiménez-Sanchidrián; F.J. Romero-Salguero. *Materials*. **2012**, 5, 121–134.
15. L. Chen; X. Zhang; S. Zhang; L. Xu; Y. Yuan; L. Xu. *Mol Catal.* **2021**, 514, 111646.
16. N.H.N. Kamarudin; A.A. Jalil; S. Triwahyono; R.R. Mukti; M.A.A. Aziz; H.D. Setiabudi. *Appl Catal A Gen*. **2012,** 431–432, 104–112.
17. I. Rossetti; M. Compagnoni; E. Finocchio; G. Ramis; A. Di Michele; Y. Millot. *Appl. Catal. B Environ*. **2017**; 210, 407–420.
18. A. Astafan; M.A. Benghalem; Y. Pouilloux; J. Patarin; N. Bats; C. Bouchy. *J. Catal.* **2016**, 336, 1–10.
19. W.T. Qu; T. Bai; F. Wang; X.L. Liu; X. Zhang. *Adv. Mater. Res*. **2014**, 962–965, 719–22.
20. A. Martínez; M.A. Arribas; P. Concepción; S. Moussa. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 467, 509–518.
21. J. Penzien, A. Abraham, J.A. Van Bokhoven, A. Jentys, T.E. Müller, C. Sievers. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 4116–4126.
22. A. Takahashi; W. Xia; Q. Wu; T. Furukawa; I. Nakamura; H. Shimada. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 467, 380-385.