

Desenvolvimento de catalisadores a base de Ni e Fe para a reforma a seco do metano

Victor R. S. Nascimento¹; Mariana T. Iwasaki^{1*}; José M. C. Bueno¹; João B. O. dos Santos^{1*}

¹Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Engenharia Química, Rodovia Washington Luís, s/n, 13565-905, São Carlos-SP, Brasil

e-mail: joaobatista@ufscar.br, mariana.iwasaki@ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Catalisadores bimetálicos baseados em níquel e ferro foram aplicados à reforma a seco do metano. Resultados de difração de raios X comprovaram a presença das fases NiO, Fe₂O₃ e MgAl₂O₄ na estrutura dos materiais, enquanto análises de TPR-H₂ mostraram que as partículas de Fe₂O₃ foram reduzidas para Fe⁰ passando por Fe₃O₄ e FeO. Testes em diferentes temperaturas demonstraram que temperaturas mais elevadas favorecem a produção de gás de síntese. Através de testes de longa duração foi possível observar que a adição de Fe a estrutura do catalisador aumenta o rendimento na produção de H₂ e CO pela sinergia entre os metais. Além disso, o Fe potencializa a difusão do carbono depositado, facilitando sua oxidação e reativando os sítios de Ni. A amostra com 2% de Ni e 8% de Fe gerou os melhores resultados com desativação leve ao longo de 24 h de reação. Quanto à amostra com 8% de Ni e 2% de Fe apresentou alta produção dos gases de interesse, no entanto, uma rápida desativação pelo acelerado acúmulo de carbono interrompeu a atividade do catalisador.

Palavras-chave: Catalisadores bimetálicos, Deposição de carbono, Catálise heterogênea, Gás de síntese.

ABSTRACT - Bimetallic catalysts based on nickel and iron were applied to dry reforming of methane. X-ray diffractograms confirmed the presence of NiO, Fe₂O₃ and MgAl₂O₄ in the structure of the materials, while TPR-H₂ analyses showed that the Fe₂O₃ particles transition to Fe⁰ through Fe₃O₄ and FeO. Tests at different temperatures demonstrated that higher temperatures favor the production of synthesis gas. Through long-term tests, it was possible to observe that the addition of Fe to the catalyst structure increases the yield in the production of H₂ and CO due to the synergy between the metals. In addition, Fe enhances the diffusion of the deposited carbon, facilitating its oxidation and reactivating the Ni sites. The sample with 2% Ni and 8% Fe generated the best results with mild deactivation over 24 h of reaction. The sample with 8% Ni and 2% Fe showed high production of the gases of interest; however, rapid deactivation due to accelerated carbon accumulation interrupts the catalyst activity.

Keywords: Bimetallic catalysts, Carbon deposition, Heterogeneous catalysis, Syngas.

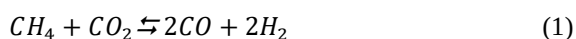
Introdução

Nos dias de hoje existe uma crescente preocupação com as questões ambientais. Um dos motivos disso é a percepção do agravamento do efeito estufa, constatado no aumento da temperatura global, derretimento de geleiras polares, mudanças climáticas e de correntes marítimas. Esses efeitos são decorrentes da ação humana através do aumento da queima de combustíveis fósseis (1). Como resultado, altos índices de gases baseados em carbono são lançados na atmosfera continuamente, com um aumento de 47% somente nos últimos 10 anos (2). O dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄) são dois dos principais representantes dos gases referidos, no entanto, são um recurso calorífico e energético de baixo custo (3,4).

Nesse sentido, a reforma a seco do metano (RSM, Equação 1) torna-se uma proposta promissora para geração de insumos de alto valor agregado. A RSM converte CO₂ e CH₄ em gás de síntese (H₂ + CO). Dessa forma, é possível mitigar dois principais gases de efeito estufa resultando em

um produto indispensável para síntese de hidrocarbonetos de cadeia maior (5). A desvantagem da RSM está no comportamento endotérmico da reação, sendo necessário o uso de catalisadores em temperaturas superiores a 700 °C (6).

A exposição dos catalisadores a altas temperaturas implica na desativação por sinterização. A desativação por deposição de carbono na superfície do catalisador, decorrente da decomposição do metano (Equação 2), é um outro desafio da RSM. Sendo assim, realizar a reação em temperaturas mais brandas é desejado, pois diminui os efeitos da sinterização e favorece a reação de Boudouard (Equação 3), que auxilia na remoção do carbono formado nos sítios ativos do catalisador. Outro fator negativo é a ocorrência da reação Reversa Water Gas Shift (RWGS, Equação 4). O resultado da RWGS diminui a razão H₂/CO para valores inferiores a 1, prejudicando a aplicação do gás produzido no processo de Fischer-Tropsch, entre outras funcionalidades (7).



Por isso, diante da complexidade multi-reacional da RSM, é impreterível a busca de catalisadores capazes de mitigar as reações indesejadas através da otimização na interação entre catalisador e reagentes. Além disso, o catalisador deve possuir resistência à sinterização e a deposição de carbono. Dentre os metais mais utilizados na RSM o níquel (Ni) destaca-se pela alta atividade e baixo custo (8). Para solucionar problemas de sinterização comumente utiliza-se um óxido como suporte para prevenir aglomeração e auxiliar na ativação do CO_2 (9). A inserção de um segundo metal associado ao Ni pode auxiliar na inibição da oxidação do Ni e potencializar a oxidação do carbono adsorvido na superfície do catalisador (10).

O ferro (Fe) apresenta-se como um metal promissor neste sentido, uma vez que possui alta disponibilidade e um custo inferior ao do níquel. Sabe-se que a inserção de Fe em catalisadores de Ni provoca um aumento na eficiência catalítica melhorando a redutibilidade do Ni e aumentando a tolerância ao carbono (11,12). Isto porque há maior afinidade do oxigênio com o Fe em relação ao Ni, tornando as espécies FeO_x reativas com o carbono levando a formação de CO e Fe reduzido (13).

Portanto, o presente trabalho consiste na produção de gás de síntese via RSM usando catalisadores a base de níquel e ferro. Estes metais foram depositados sobre um suporte de aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) através de impregnação simples. Os catalisadores apresentaram alta eficiência e resistência à deposição de carbono nos testes de longa duração. Foi possível analisar a influência da concentração de Ni e Fe, assim como da temperatura de reação sobre a formação de carbono e o rendimento de gás de síntese.

Experimental

Síntese dos materiais

Os catalisadores foram preparados em duas etapas. Inicialmente, o suporte de MgAl_2O_4 foi sintetizado diluindo-se 13 g de Aluminium tri-sec-butylate em 96,6 mL de etanol. Em seguida, foram adicionados 6,8 g de nitrato de magnésio e 13,5 mL de água. A mistura ($\text{Mg}:\text{Al} = 1:2$) foi mantida em refluxo (70 °C) em agitação constante por 1 h. Então 9,12 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) foram adicionados e mantido o refluxo por 14 h (pH~10). Após isso, a solução foi seca a 110 °C e o sólido resultante foi homogeneizado e calcinado a 800 °C (2 °C/min) por 4 h.

Para a impregnação agitou-se o suporte obtido em uma solução etanoica com diferentes quantidades de nitrato de níquel e nitrato de ferro durante 1 h. O catalisador resultante

foi seco a 120 °C por 12 h e calcinado a 750 °C por 4 h. As amostras foram nomeadas como $i\text{Ni } j\text{Fe}$ onde “i” e “j” representam os percentuais em massa de Ni e Fe presentes no material, respectivamente.

Reforma a Seco do Metano

Os experimentos de reforma foram realizados em um reator de quartzo em forma de “U” ($\varnothing = 8$ mm). 100 mg de catalisador foi utilizado em cada reação, iniciando com uma redução em H_2 (50 mL/min) a 750 °C por 2 h. Em seguida, uma vazão de uma mistura contendo metano (20 mL/min), CO_2 (20 mL/min) e argônio (40 mL/min) foi enviada ao reator. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo (450-GC Brucker) equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD).

Caracterização

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para analisar as fases cristalinas dos catalisadores em um difratômetro da Rigaku (MiniFlex) operando com radiação de Cu $K\alpha$ ($\lambda=1,542$ Å), na faixa de 2θ de 20° a 80° com passo de 0,05°.

As propriedades texturais dos catalisadores: área superficial específica (S_{BET}) e volume de poros (V_p) foram analisados pelos métodos BET (Brunauer–Emmett–Teller) e BJH (Barrett–Joyner–Halenda), respectivamente, utilizando um equipamento da Anton Paar (Autosorb 6200).

A redução dos óxidos de Ni e Fe foi avaliada por redução à temperatura programada (TPR) em um equipamento de quimissorção Micromeritics Autochem II. O H_2 consumido foi analisado por um detector TCD.

A termogravimetria foi utilizada para avaliar a estabilidade dos materiais após a reação RSM. Essa análise ocorreu com o auxílio de uma termobalança DTG-60H da SHIMADZU, onde variou-se a temperatura até 900 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, em 30 mL/min de ar sintético.

Resultados e Discussão

Conforme mostra a Figura 1, observam-se os picos de difração em $2\theta = 31,4^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 59,6^\circ, 65,5^\circ, 77,7^\circ$, que são referentes ao suporte de MgAl_2O_4 (PDF #21-1152) em todas as amostras (14,15). O catalisador 10Ni apresenta os picos de difração do NiO em $2\theta = 43,2^\circ$ e $62,8^\circ$ (PDF 44-1159) e nos catalisadores que contêm ferro aparece apenas o pico do NiO em $62,8^\circ$, indicando que a menor concentração de NiO e as espécies de ferro ajudam na dispersão dos cristalitos de NiO (15,16). Nos catalisadores com ferro, conforme aumenta a sua concentração na amostra, foi possível identificar a formação dos picos do Fe_2O_3 em $2\theta = 33^\circ$ e $54,4^\circ$ (PDF #00-039-1346) (15,16).

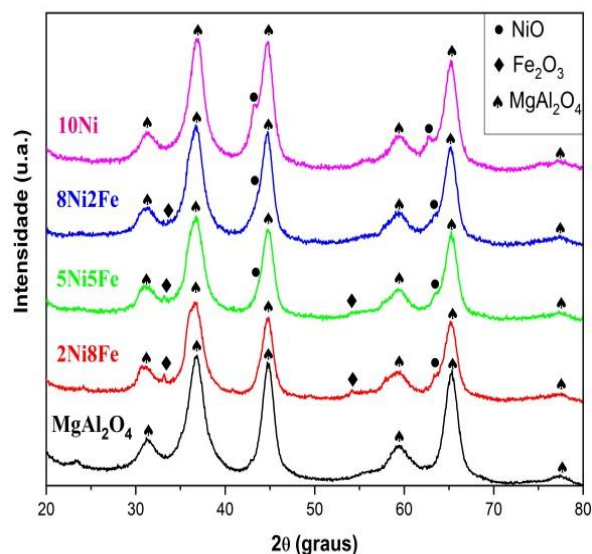


Figura 1. Difratoogramas de raios X dos catalisadores sintetizados com identificação dos padrões cristalográficos do MgAl_2O_4 , NiO e Fe_2O_3 .

De acordo com a Tabela 1, os valores das áreas superficiais (S_{BET}) e volumes de poros (V_p) diminuíram com a impregnação de níquel e ferro no suporte (MgAl_2O_4). Isso sugere que ocorreu um bloqueio parcial dos poros do suporte pelas partículas metálicas na etapa de preparação dos catalisadores (15,16).

Tabela 1. Área superficial específica (S_{BET}) e volume dos poros (V_p) dos catalisadores: 10Ni, 8Ni 2Fe, 5Ni 5Fe, 2Ni 8Fe e MgAl_2O_4 .

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
10Ni	87	0,12
8Ni 2Fe	83	0,13
5Ni 5Fe	82	0,15
2Ni 8Fe	76	0,14
MgAl_2O_4	130	0,18

A técnica de TPR foi empregada para determinar as espécies redutíveis nas amostras sintetizadas, o que também explana acerca da interação dos metais com o suporte. Pela Figura 2 pode-se inferir que a primeira redução com pico em 450 °C refere-se à transição de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , que posteriormente é reduzido para FeO em torno de 520 °C (17). Isso ocorre devido a maior dispersão das partículas de Fe, que gera picos de redução em temperaturas mais altas (18). O ferro é reduzido a sua forma metálica somente em 785 °C, enquanto que o pico em 750 °C refere-se à redução do NiO . Comumente a redução de NiO individualmente é observada em torno de 400 °C ou menos (16). Naturalmente, o aparecimento do pico de redução do níquel em alta temperatura (>700 °C) indica forte interação metal-suporte, (19).

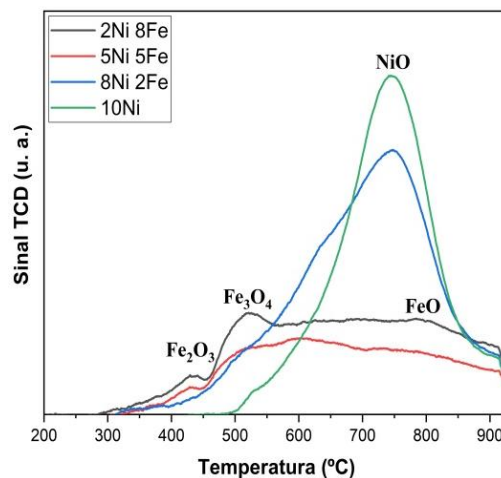


Figura 2. Análise de TPR em H_2 dos catalisadores sintetizados evidenciando as espécies reduzidas em diferentes temperaturas.

Sabe-se que a RSM é uma reação altamente endotérmica ($\Delta H^0 = -247 \text{ kJ/mol}$), portanto, a temperatura é um limitante crucial de sua eficiência. Sendo assim, inicialmente foram realizados alguns testes para selecionar a melhor condição operacional nas diferentes amostras sintetizadas. Pela Figura 3a observa-se uma correlação direta entre a temperatura do reator e a produção de hidrogênio. Em relação à amostra 10Ni, o incremento de Fe ao catalisador potencializou o rendimento de H_2 , principalmente, na amostra 2Ni 8Fe que apresentou o melhor rendimento de H_2 . Huang *et al.* (20) apontaram que o ferro presente na estrutura pode aumentar a interação entre partículas de NiO e o suporte, conferindo maior mobilidade de oxigênio da rede. No entanto, essa característica também pode favorecer a oxidação de metano em espécies de CO e CO_2 , causando um desbalanceamento na razão H_2/CO (21).

Ao observar o comportamento da produção de CO (Figura 3b) pode-se constatar um leve deslocamento da razão H_2/CO para valores ligeiramente inferiores a 1. Isso ocorre pela influência da reação RWGS (22). Apesar disso a razão H_2/CO nas piores condições de temperatura testadas não apresentou uma queda acentuada nas amostras 10Ni, 8Ni 2Fe e 2Ni 8Fe, em virtude dos sítios básicos conferidos pelo Mg presente no suporte, que aumentam a resistência a reação reversa Boudouard e facilitam a interação do CO_2 com o carbono formado durante o processo (23).

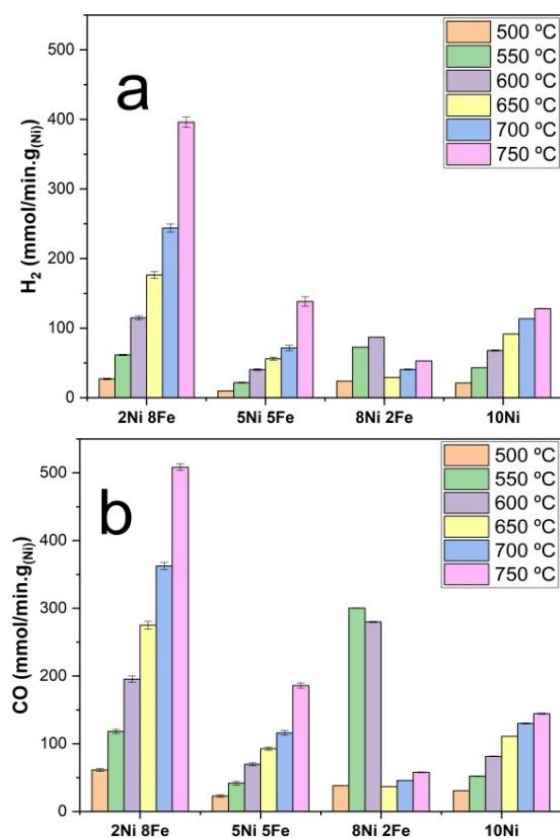


Figura 3. Influência da temperatura sobre o rendimento de H₂ (a) e CO (b) durante 3 h de reação RSM.

Um comportamento atípico foi detectado na amostra 8Ni 2Fe quanto a geração de CO. O incremento de 2% de Fe potencializou a atividade do catalisador na decomposição do metano (primeira etapa da RSM) acima da amostra de níquel puro (10Ni). Deste modo, o aumento repentino de CO pode estar relacionado a uma rápida cinética de oxidação de carbono abundante depositado sobre sítios de Ni mais numerosos. A oxidação do Fe metálico em FeO age como uma fonte de oxigênio disponível para a remoção do carbono (24).

A presença de Fe aumenta a conversão de CO₂, no entanto, em temperaturas acima de 600 °C nota-se uma diminuição acentuada na geração de CO. Este fenômeno pode ser explicado pela mudança estrutural dos metais presentes no catalisador. Pois em temperaturas mais baixas ocorre predomínio na forma de óxidos (NiO e Fe₂O₃) que são reduzidos durante a reação. Enquanto que em temperaturas superiores a 650 °C ocorre à formação da liga Ni-Fe. Esta liga reduz a interação do níquel com o metano, porém, o efeito redox tende a aumentar a longevidade do catalisador e equilibrar a produção de H₂ e CO (12).

Outra resultante que pode ocorrer com o aumento da temperatura é a diminuição do tamanho e diâmetro das nanofibras de carbono. Em alguns casos a temperatura também influencia na morfologia do carbono depositado

sobre a superfície do catalisador. Indo de pequenos filamentos até formação de nanotubos com o incremento da temperatura (25). Isso pode tornar as espécies de carbono mais estáveis e, conseqüentemente, mais difíceis de serem removidas. O que explica a drástica redução na geração de CO na amostra 8Ni 2Fe acima de 600 °C.

Para avaliar a estabilidade e resistência ao carbono foram realizados experimentos de 24 h em 750 °C (melhor condição). Pelo teste de longa duração (Figura 4) o catalisador 2Ni 8Fe apresentou maior rendimento de H₂ e CO do que os demais catalisadores, porém, durante a reação observa-se que ocorre uma queda nos rendimentos, indicando que o catalisador está sendo desativado. Ao contrário do catalisador de 10Ni que apresentou maior estabilidade durante as 24 h de reação, devido a maior quantidade de sítios ativos na sua superfície. A adição de 5% de ferro (5Ni 5Fe) reduziu a disponibilidade de sítios de níquel e provocou rápida desativação nas primeiras 10 h de reação, apresentando valores residuais para os gases produzidos após este período. A amostra de 8Ni 2Fe demonstrou a maior desativação, causando a obstrução total do reator antes de 2 h de reação. Tal efeito é causado pela predominância da etapa de decomposição do metano (Equação 2) em detrimento da reação de Boudouard (Equação 3), responsável pela oxidação do carbono residual e conseqüente liberação dos sítios de níquel. Com isso, o carbono resultante da reforma se acumula na superfície do catalisador, desativando o catalisador (20).

Portanto, dependendo da concentração de Fe no catalisador pode auxiliar na eficiência da reação. Isto porque durante a RSM o Fe oxida e segrega-se da liga Ni-Fe e migra para a superfície do suporte (26). Este fenômeno auxilia na oxidação do coque e posterior redução do Fe (27). Como consequência, isso favorece a difusão do carbono depositado sobre os sítios ativos, suprimindo a formação de carbono encapsulado. Além disso, a adição de Fe pode aumentar a difusão e a taxa de nucleação do carbono, o que leva ao aumento da ordem gráfica dos filamentos de carbono e facilita sua remoção (25).

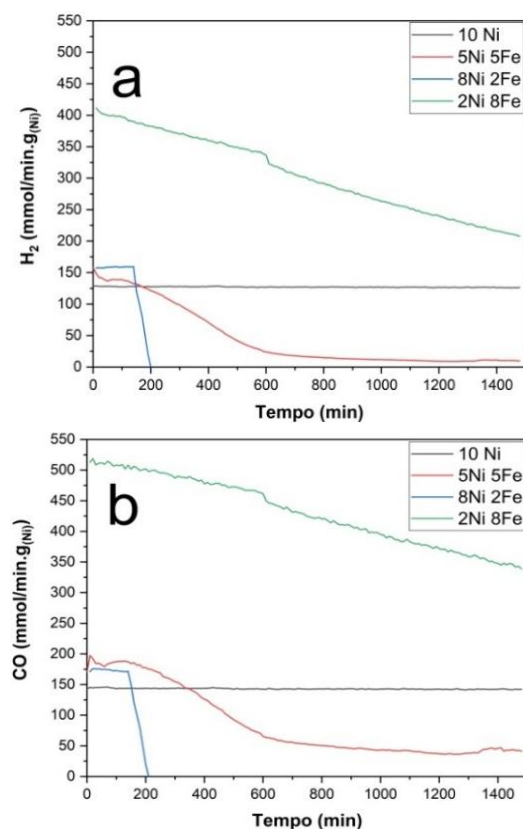


Figura 4. Rendimento durante 24 h de reação RSM do hidrogênio (a) e do monóxido de carbono (b) produzidos a temperatura de 750 °C.

A magnitude do acúmulo de carbono nas amostras pôde ser mensurada com o auxílio da termogravimetria (Figura 5). Os resultados apontam uma alta resistência ao carbono nas amostras com maior percentual de ferro (2Ni 8Fe e 5Ni 5Fe). Isto reforça novamente o papel do potencial de difusão e oxidativo do ferro na remoção de carbono durante a reação. Ademais, é notável o acúmulo de carbono sobre a amostra 10Ni após 24 h, o que comprova um ganho significativo no uso de catalisadores bimetalícos na RSM.

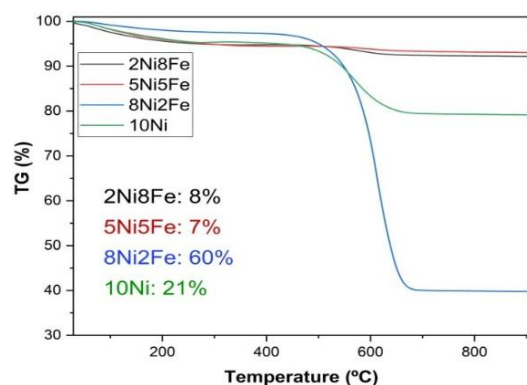


Figura 5. Curvas de termogravimetria dos catalisadores após 24 h de reação a 750 °C ressaltando a variação de perda de massa em função da temperatura.

A amostra 8Ni 2Fe possui comportamento incomum quanto a síntese de carbono, mesmo após um tempo de reação reduzido (inferior a 2 h) em relação as demais amostras, houve um ganho de massa de carbono três vezes superior a amostra monometálica de níquel. Uma explicação para esse fenômeno está ligada a morfologia do carbono formado durante a reação, pois nanofibras tendem a permitir sítios de Ni desobstruídos por mais tempo (28). A formação desta espécie de carbono pode corresponder a primeira perda de massa no intervalo entre 120 e 487 °C, referente a carbono de baixa estabilidade. Enquanto que nanotubos de paredes múltiplas, predominantes em condições reacionais acima de 600 °C (29), podem ser mais estáveis (perda de massa entre 500 e 690 °C), por conseguinte, mais difíceis de serem removidos (30). Essa forte ligação carbono-metal pode requerer agentes oxidantes mais fortes que o CO₂, para reciclar o catalisador.

Conclusões

A exploração de catalisadores bimetalícos para reforma a seco do metano potencializa não só a interação do Ni com o metano, como também auxilia na estabilidade pela atuação do Fe como difusor do carbono a ser oxidado. Pôde-se comprovar que a sinergia entre os metais utilizados (Ni e Fe) tornam o catalisador mais ativo e com sua eficiência mais prolongada do que suas formas monometálicas. A estabilidade da amostra de 10Ni depende prioritariamente da quantidade de sítios ativos disponíveis. Enquanto isso, as amostras 5Ni 5Fe e 2Ni 8Fe demonstraram rendimento superior devido a sinergia entre os metais presentes no catalisador. A amostra 8Ni 2Fe promoveu rápida desativação pelo acúmulo excessivo de carbono, que pode estar ligado a formação de fortes ligações que impossibilitam a oxidação das espécies de carbono pelo CO₂. Foi constatado que catalisadores com baixos percentuais de Ni em relação ao Fe mostraram relativo desempenho na geração de gás de síntese, isto torna-os mais economicamente viáveis e promissores para aplicações de maior escala.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Projeto da FINEP - Desenvolvimento de Tecnologias para Monetização do Gás Natural do pré-sal – 01/2022 (01.23.0662.00).

Referências

1. L. Wei, R. Han, S. Xing, Y. Wang, Z. Li, Q. Liu, *Chem. Eng. J.* **2023**, 474, 145833.
2. D. Cantador-Fernandez, R. Otero-Izquierdo, P. Van Der Voort, J. R. Jiménez, J. M. Fernández-Rodríguez, *Mater.*, **2024**, 17, 3845.

3. Q. Zhang, M. Akri, Y. Yang, B. Qiao, *Cell Reports Phys. Sci.* **2023**, *4*, 101310.
4. Z. Hu, Z. Miao, J. Wu, E. Jiang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 39700–39718.
5. A. R. G. Caranton, A. V. P. Lino, C. Macchiutti, J. D. Peña serna, N. R. C. Huaman, F. stavale, E. Annese, J. M. Assaf, *Catal. Today* **2025**, *455*, 115316.
6. B. Li, Y. Luo, B. Li, X. Yuan, X. Wang, *Fuel Process. Technol.* **2019**, *193*, 348–360.
7. B. N. Naidu, K. D. P. L. Kumar, H. Saini, M. Kumar, T. N. Kumar, V. V. D. N. Prasad, *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 106980.
8. G. Zhang, J. Liu, Y. Xu, Y. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 15030–15054.
9. E. Matus, O. Sukhova, M. Kerzhentsev, I. Ismagilov, S. Yashnik, V. Ushakov, O. Stonkus, E. Gerasimov, A. Nikitin, P. Bharali, Z. Ismagilov, *Catal.*, **2022**, *12*, 1493.
10. A. S. Al-Fatesh, N. Patel, V. K. Srivastava, A. I. Osman, D. W. Rooney, A. H. Fakeeha, A. E. Abasaeed, M. F. Alotibi, R. Kumar, *J. Environ. Sci.* **2025**, *148*, 274–282.
11. R. L. B. A. Medeiros, H. P. Macedo, V. R. M. Melo, Â. A. S. Oliveira, J. M. F. Barros, M. A. F. Melo, D. M. A. Melo, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 14047–14057.
12. M. Torimoto, Y. Sekine, *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 3387–3411.
13. Z. Song, Q. Wang, C. Guo, S. Li, W. Yan, W. Jiao, L. Qiu, X. Yan, R. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 17250–17258.
14. L. Pan, S. Sholom, S. W. S. McKeever, L. G. Jacobsohn, *J. Alloys Compd.* **2021**, *880*, 160503.
15. T. P. N. Lara, D. D. Petrolini, K. de Oliveira Rocha, J. B. O. dos Santos, J. M. C. Bueno, *Fuel*, **2024**, *373*, 132336.
16. Y. Wu, C. Pei, H. Tian, T. Liu, X. Zhang, S. Chen, Q. Xiao, X. Wang, J. Gong, *JACS Au*, **2021**, *1*, 1459–1470.
17. H. Wang, N. V. Srinath, H. Poelman, C. Detavernier, P. Li, G. B. Marin, V. V. Galvita, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 6987–7001.
18. A. A. Ibrahim, A. H. Fakeeha, A. S. Al-Fatesh, A. E. Abasaeed, W. U. Khan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 7593–7600.
19. N. Hadian, M. Rezaei, *Fuel* **2013**, *113*, 571–579.
20. L. Huang, Y. Ma, M. Niu, S. Ren, Q. Guo, C. Xu, B. Shen, *Appl. Catal. B Environ.* **2023**, *334*, 122822.
21. D. Pinto, L. Hu, A. Urakawa, *Chem. Eng. J.* **2023**, *474*, 145641.
22. Z. Zhou, S. Sarmad, C. Huang, G. Deng, Z. Sun, L. Duan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *52*, 275–288.
23. J. J. Torrez-Herrera, S. A. Korili, A. Gil, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2023**, *65*, 1300–1357.
24. S. M. Kim, P. M. Abdala, T. Margossian, D. Hosseini, L. Foppa, A. Armutlulu, W. Van Beek, A. Comas-Vives, C. Copéret, C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1937–1949.
25. N. Bayat, M. Rezaei, F. Meshkani, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 1574–1584.
26. T. Margossian, K. Larmier, S. M. Kim, F. Krumeich, C. Müller, C. Copéret, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6942–6948.
27. S. A. Theofanidis, V. V. Galvita, H. Poelman, G. B. Marin, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3028–3039.
28. L. B. Avdeeva, T. V. Reshetyenko, Z. R. Ismagilov, V. A. Likholobov, *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *228*, 53–63.
29. Y. Wang, N. Shah, G. P. Huffman, *Catal. Today* **2005**, *99*, 359–364.
30. W. Shen, F. E. Huggins, N. Shah, G. Jacobs, Y. Wang, X. Shi, G. P. Huffman, *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *351*, 102–110.