

Melhoria da produção de propeno a partir do etanol usando reação auxiliada por CO₂ catalisada por zeólita ZSM-5 hierárquica

Laura L. Silva^{1,*}, Iago W. Zapelini^{1,2}, Leandro Martins¹

¹Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp), Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, 14800-900, SP, Brasil. *laurasilva@ufscar.br

²Universidade Estadual Paulista (UNESP). Campus de Rosana. Faculdade de Engenharia e Ciências (FEC), Distrito Primavera, Rosana, 19274-000, SP, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, investigou-se a produção de propeno a partir do etanol por meio da reação catalítica assistida por CO₂ utilizando zeólitas H-ZSM-5 com porosidade hierárquica. A modificação da zeólita convencional por tratamento alcalino permitiu o desenvolvimento de mesoporos mantendo sua microporosidade, o que favoreceu a difusão de reagentes e produtos, além de melhorar o acesso aos sítios ácidos de Brønsted. Testes catalíticos mostraram que tanto a hierarquização da zeólita quanto o uso de CO₂ como gás auxiliar aumentam significativamente a estabilidade do catalisador e a produção de propeno. Embora o CO₂ não tenha reduzido a quantidade de coque total, inibiu a formação de depósitos carbonáceos poliaromáticos, prolongando o tempo de atividade do catalisador. A combinação dessas estratégias mostrou-se eficaz e promissora para a produção sustentável de olefinas leves a partir de bioetanol.

Palavras-chave: acessibilidade, coque, mesoporos, olefinas.

ABSTRACT - This study explores the production of propene from ethanol through a CO₂-assisted catalytic reaction using hierarchical H-ZSM-5 zeolites. The alkaline treatment of conventional zeolite enabled the development of mesoporosity while preserving microporosity, thus enhancing diffusion and accessibility to Brønsted acid sites. Catalytic tests demonstrated that both the hierarchical structure and CO₂ as an auxiliary gas significantly improved catalyst stability and propene yield. Although CO₂ did not reduce the total coke amount, it inhibited the formation of polyaromatic coke deposits, extending catalyst lifetime. The combination of these strategies proved to be efficient and promising for the sustainable production of light olefins from bioethanol.

Keywords: accessibility, coke, mesopores, olefins.

Introdução

A produção de combustíveis pelo uso da biomassa tem recebido grande incentivo nos últimos anos devido à menor emissão de gases de efeito estufa dos biocombustíveis quando comparados aos produzidos de fontes fósseis. Um exemplo bastante consolidado no Brasil é o etanol de cana-de-açúcar ou de milho, também chamado de bioetanol, responsável por grande parte da movimentação da frota de veículos no país (1). Além disso, o etanol é uma molécula versátil em termos de sua conversão em outras moléculas de maior valor agregado, como hidrocarbonetos, em especial o propeno, que é uma matéria prima fundamental para a síntese do polímero polipropileno (2). Uma cadeia em que o polipropileno seja derivado do bioetanol, surge o chamado polipropileno verde, agregando ainda mais valor econômico e importância ambiental na produção desse biocombustível.

Os mecanismos envolvidos na conversão do etanol em hidrocarbonetos são bastante similares aos relatados para as mesmas reações usando metanol como precursor (3). Entretanto, ao se considerar a fonte de renovável no caso do etanol, especialmente no cenário brasileiro, justifica-se sua aplicação. Tanto a reação de conversão do metanol em

hidrocarbonetos (MTH) quanto a reação de conversão do etanol em hidrocarbonetos (ETH) se dá por um mecanismo autocatílico que ocorre em intermediários aromáticos ocluídos no interior dos microporos de zeólitas, formados nos sítios ácidos de Brønsted, os quais catalisam a formação da chamada piscina de hidrocarbonetos (*hydrocarbon pool*, HCP) (3,4). A HCP dá origem a ciclos reacionais derivados de intermediários ativos (“coque ativo”), constituídos majoritariamente de anéis contendo carbocátions e ramificações metila ou etila, ou ainda anéis benzênicos ramificados, levando à formação de olefinas (ciclo das olefinas), responsável pela produção de propeno e buteno, ou ainda de aromáticos (ciclo dos aromáticos), levando à formação de benzeno, tolueno e xileno (BTX) (5,6). Aqui pode-se evidenciar a importância de estudo e aprimoramento dessa reação, uma vez que se pode obter moléculas importantes para o setor químico que atualmente são obtidas do craqueamento do petróleo, isto é, com produção dependente de combustível fóssil (7).

Os intermediários ativos da HCP podem evoluir para um tipo de coque que não permite a formação dos produtos anteriormente mencionados. Esse coque chamamos de

“coque inativo”, o qual se origina da polimerização de anéis aromáticos da HCP, levando à formação de depósitos antracênicos e fenatrênicos que ocluem os poros do catalisador, causando à sua desativação (8). Além disso, embora no caso de zeólitas de poros intermediários, como é o caso da H-ZSM-5 (de estrutura MFI), um elevado tempo de vida seja observado com relação à conversão do álcool, uma diminuição na seletividade aos produtos como propeno e buteno é frequentemente relatada (8), devido ao consumo do coque ativo da HCP para a geração de coque inativo. Nesse sentido, faz-se necessário encontrar estratégias que evitem a polimerização do coque ativo, elevando-se o tempo de produção de olefinas.

Uma maneira eficiente de se reduzir a formação de coque inativo em zeólitas durante a reação de MTH é pela formação de mesoporos, isto é, pela síntese de zeólitas com sistema hierárquico de poros (9), ou ainda pela redução de uma ou mais das dimensões dos cristais à escala nanométrica (10). Essas estratégias são eficientes uma vez que a maior exposição das aberturas dos poros ao meio fluido permite a rápida difusão dos reagentes para dentro dos cristais e produtos de interesse para o meio fluido, reduzindo o tempo de residência das moléculas no interior dos poros e cavidades, o que dificulta a polimerização da HCP. Além disso, diversos relatos da literatura mostraram que o uso de oxidantes leves, como é o caso do CO_2 , permite controlar o crescimento dos depósitos carbonáceos, favorecendo o prosseguimento de reações que dependam da formação de intermediários carbonáceos ativos (11). Diante disso, neste trabalho são apresentados os resultados relativos ao uso combinado da zeólita H-ZSM-5 hierárquica, produzida pelo tratamento alcalino de sua análoga puramente microporosa, juntamente com a condução da reação de ETH usando atmosfera de CO_2 .

Experimental

Preparação dos catalisadores

A amostra de MFI convencional foi preparada conforme o método proposto por Kim e colaboradores descrito no livro de sínteses verificadas de zeólitas (12), no qual os cátions Na^+ atuam como direcionadores de formação da estrutura MFI. Água deionizada, aluminato de sódio (Sigma-Aldrich 50-56% de Al_2O_3), hidróxido de sódio (Merck, 98%) e sílica coloidal Ludox-40 (Sigma-Aldrich) foram utilizados para preparar uma mistura reacional de composição molar 100 SiO_2 : $2 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $10 \text{ Na}_2\text{O}$: $2250 \text{ H}_2\text{O}$. 60 g de sílica coloidal, 21,4 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 10% e 30 g de água foram misturados sob agitação em um béquer. Em um segundo béquer foram adicionados 2,2 g de aluminato de sódio, 57 g de água e 1,8 g da solução de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 10%. As misturas foram mantidas sob agitação durante 3 h. Em seguida, mais 27 g de água foram adicionados ao béquer contendo a fonte de alumínio, e seu conteúdo foi vertido lentamente ao béquer contendo a

fonte de silício, sendo a mistura reacional mantida sob agitação por mais 1 h. A mistura de síntese final tinha aspecto leitoso e foi transferida para copos de teflon e em seguida selada em uma autoclave de aço inoxidável, a qual foi submetida a tratamento térmico durante 24 h a 170°C com tombamento de 60 rpm. O sólido recuperado foi seco em estufa a 60°C .

A dessilicalização da amostra sintetizada foi realizada conforme procedimento descrito por Possato e colaboradores (13). A amostra na sua forma sódica foi tratada durante 1 h com uma solução aquosa de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ com uma razão molar OH^-/Si igual a 0,8, sendo a quantidade de Si presente na massa de amostra utilizada previamente determinada por ICP-OES. O sólido tratado foi lavado por três vezes consecutivas usando água deionizada, sendo recuperado em cada ciclo por centrifugação. A amostra foi seca em estufa a 60°C . Como o ataque básico gera espécies de alumínio extra rede, uma lavagem ácida com $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi realizada durante 3 h sob agitação, seguida de lavagem deionizada e secagem.

As formas protônicas da amostra convencional (antes do tratamento alcalino) e hierárquica (após o tratamento alcalino) foram obtidas por três trocas iônicas consecutivas com uma solução aquosa de NH_4NO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As amostras foram calcinadas em ar a 400°C durante 3 h com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. A amostra protônica convencional foi nomeada como Conv. e a sua análoga hierárquica foi nominada de Hier.

Caracterização dos sólidos preparados e após o seu uso catalítico

Os difratogramas de raios-X das amostras foram coletados em um difratômetro Rigaku Miniflex 600 operando com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 15 mA). Os sinais foram obtidos com varredura de 5 a 50° usando uma velocidade de goniômetro $10^\circ.\text{min}^{-1}$ com passo de $0,02^\circ$. Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld usando o *software* TOPAS para se determinar a cristalinidade e os parâmetros de cela unitária dos materiais antes e após a reação de ETH.

A composição química (razão Si/Al) das amostras foi determinada por análise química usando espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As amostras foram dissolvidas usando uma solução aquosa de HF (40% em m/m).

Isotermas de fisissorção de N_2 a 77K foram obtidas em um equipamento ASAP 2420. As amostras foram desidratadas a 350°C por 4 h em vácuo secundário. Os volumes de microporos e mesoporos foram estimados por meio de um modelo NLDFT (*non-local density functional theory*). A área externa dos sólidos foi calculada pelo método *t*-plot. As distribuições de tamanho de poros na faixa de mesoporos foi obtida pela aplicação do método de BJH às isotermas.

A acidez das amostras protônicas foi estimada pela quimissorção de piridina monitorada por infravermelho *in situ*. Os espectros foram coletados em um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS50 equipado com um detector MCT, com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹. As medidas foram realizadas com amostras autossuportadas em discos de aproximadamente 20 mg de pó, os quais foram desidratados a 350 °C durante 12 h em vácuo secundário (10⁻⁶ Torr). Os espectros das amostras tratadas foram coletados a temperatura ambiente e utilizados para caracterização dos grupos hidroxilas e subtração nas análises de piridina quimissorvida. 1 Torr de piridina foi inserido na câmara a temperatura ambiente, seguida por uma etapa de difusão a 150 °C durante 30 min. O espectro de piridina quimissorvida foi coletado após uma etapa de dessorção a 150 °C por 15 min em vácuo secundário. As concentrações de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e Lewis (LAS) foram calculadas pela integração dos picos em ~1545 e ~1454 cm⁻¹ nos espectros de piridina quimissorvida, utilizando coeficientes de extinção de 1,72 para LAS e 1,30 cm⁻¹ para BAS na quantificação pela lei de Lambert-Beer, conforme descrito na caracterização de zeólitas faujasitas (14).

Avaliação catalítica

As reações de ETH usando as amostras Conv e Hier como catalisadores foram realizadas em um reator automatizado PID Eng&Tech, à pressão atmosférica e 480 °C, por 28 h. Foram utilizados 0,100 g de catalisador e uma de etanol líquido de 0,01 mL.min⁻¹ (Sigma Aldrich, 99,5%), alimentado por uma bomba HPLC de cromatografia líquida de alta pressão (GILSON 307). Antes do teste, as amostras foram pré-tratadas *in situ* sob fluxo de nitrogênio ou CO₂ (10 mL.min⁻¹) a 480 °C por 30 min. Os tubos e válvulas principais foram mantidos a 180 °C para garantir a evaporação do etanol e evitar a condensação de líquidos. Os vapores provenientes do reator foram analisados em tempo real utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC-2014, equipado com um detector de ionização em chama e uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,53 mm, 5 µm). O detector foi calibrado com substâncias padrão, e os fatores de calibração foram utilizados para calcular conversão, seletividade e balanço de carbono durante a reação.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentadas as propriedades estruturais e texturais das amostras Conv. e Hier. preparadas. Observa-se pelos difratogramas de raios-X (Figura 1a) que a amostra Conv. sintetizada é constituída de uma zeólita MFI pura, livre de contaminantes, mesmo tendo sido preparada na ausência de um direcionador orgânico de estrutura. Essa estrutura é mantida após o tratamento para geração dos mesoporos, com uma redução muito sutil das intensidades

dos picos de difração, não resultando em perda de cristalinidade (formação de amorfo).

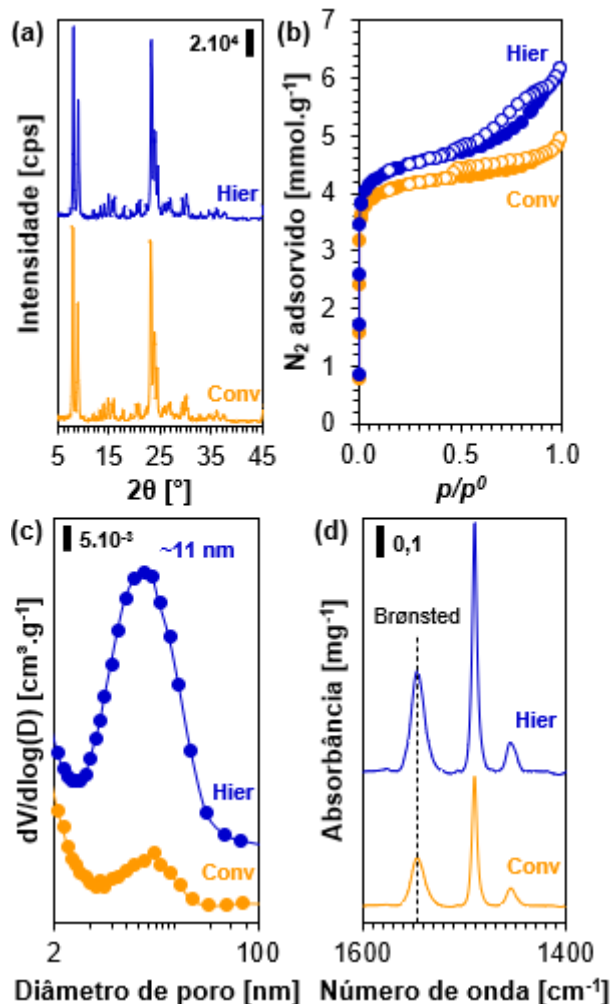


Figura 1. Propriedades físico-químicas das amostras de zeólita H-ZSM-5 convencional e hierárquica: (a) difratogramas de raios-X, (b) isotermas de fisissorção de N₂, (c) distribuições de tamanho de poros na faixa de mesoporos obtida pelo método de BJH, (d) espectros de FTIR com piridina quimissorvida *in situ* sobre as amostras desidratadas.

A formação de mesoporosidade na amostra Hier. foi confirmada pela técnica de fisissorção de N₂ a 77K. Enquanto a isoterma da amostra Conv. apresenta-se como sendo do tipo I (Figura 1b), típica de sólidos exclusivamente microporosos (15), o que se confirma pela baixa contribuição de poros maiores que 2 nm na curva de distribuição de tamanhos de poros BJH (Figura 1c), a amostra Hier. possui uma isoterma que combina o perfil característico do tipo I com o perfil tipo IV, que resulta de materiais mesoporosos (15). A presença de uma adsorção evidente em pressões relativas intermediárias ($p/p_0 \approx 0,5$) indica a formação de poros com diâmetro médio estimado em 11 nm de acordo com a distribuição BJH (Figura 1c),

caracterizando a amostra Hier. como um sólido contendo microporos e mesoporos. O tratamento alcalino provocou um aumento do volume de mesoporos de 0,028 para 0,053 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e um incremento da área externa de quase 50% (Tabela 1), mantendo o volume de microporos da zeólita, essencial para a propriedade de confinamento que governa a formação da piscina de hidrocarbonetos e progresso da reação de ETH.

Tabela 1. Caracterização das zeólitas H-ZSM-5 Conv. e Hier.

Catalisador	Conv.	Hier.
Teor de Al [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$] ^a	783,9	783,9
Si/Al ^a	20,0	19,7
V _{micro} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$] ^b	0,16	0,18
V _{meso} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$] ^b	0,028	0,053
S _{ext} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$] ^c	20	41
Acidez de Brønsted [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$] ^d	321,5	505,3
Acessibilidade [%] ^e	47,0	71,5

^a Determinado por ICP-OES; ^b Determinado por NLDFT aplicado às isotermas de fisssorção de N_2 ; ^c Determinado pelo método *t*-plot aplicado às isotermas de fisssorção de N_2 ; ^d Determinado por FTIR com piridina quimissorvida *in situ*; ^e Fator calculado como ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de piridina)/($\mu\text{mol Al}\cdot\text{g}^{-1}$)

O aumento do volume de mesoporos e da área externa das zeólitas teve reflexo importante na acessibilidade dos sítios ácidos de Brønsted conforme ilustrado pelos resultados de quimissorção de piridina (Figura 1d e Tabela 1). Um aumento substancial na quantidade de sítios medidos por essa molécula sonda foi observado, o que pode ser atribuído ao aumento da exposição dos sítios protônicos ao acesso da sonda, uma vez que, devido ao seu diâmetro cinético de 0,54 nm, que é praticamente idêntico à abertura de poros da MFI (0,54 – 0,56 nm), essa molécula não consegue acessar todos os sítios ácidos da zeólita convencional. Entretanto, ao se realizar o tratamento alcalino e a lavagem ácida pós-síntese, embora não haja modificações expressivas na quantidade de alumínio (razão Si/Al na Tabela 1), observou-se um incremento de 52% na quantidade de sítios medida, o que ilustra a maior facilidade de difusão da sonda na amostra Hier. De fato, se definirmos um fator de acessibilidade aos sítios ácidos como sendo a razão entre a quantidade de piridina quimissorvida nos sítios de Brønsted pela quantidade de alumínio presente nas amostras, pode-se encontrar um aumento expressivo nesse fator ao se preparar a amostra contendo mesoporos (Tabela 1).

As zeólitas Conv. e Hier. foram utilizadas como catalisadores para promoção da reação de conversão do

etanol em hidrocarbonetos. Aqui, nossa análise está focada na produção de propeno. O uso do CO_2 como gás auxiliar na reação, em substituição ao N_2 também foi avaliado, de maneira a se observar os efeitos da combinação de porosidade hierárquica com uma atmosfera oxidante leve na produção de propeno. Os resultados da Figura 2 mostram que, independentemente da condição e do catalisador, nas 28 h de reação, a conversão de etanol manteve-se em 100%. Entretanto, mudanças na seletividade a propeno são apreciáveis com a mudança do catalisador e da atmosfera de reação. Primeiramente, ao se utilizar a amostra hierárquica, nota-se uma expressiva mudança na velocidade de desativação do catalisador com relação à produção de propeno, independente da atmosfera de reação, sem alterar a quantidade inicial de propeno formada (Figura 2a e 2b). Ao contrário, ao se variar a atmosfera de reação, nota-se como efeito mais importante o aumento da seletividade inicial ao propeno, o que é um indício de que o uso desse gás auxiliar provoca efeitos mecanísticos na reação, isto é, na formação dos intermediários ativos na piscina de hidrocarbonetos.

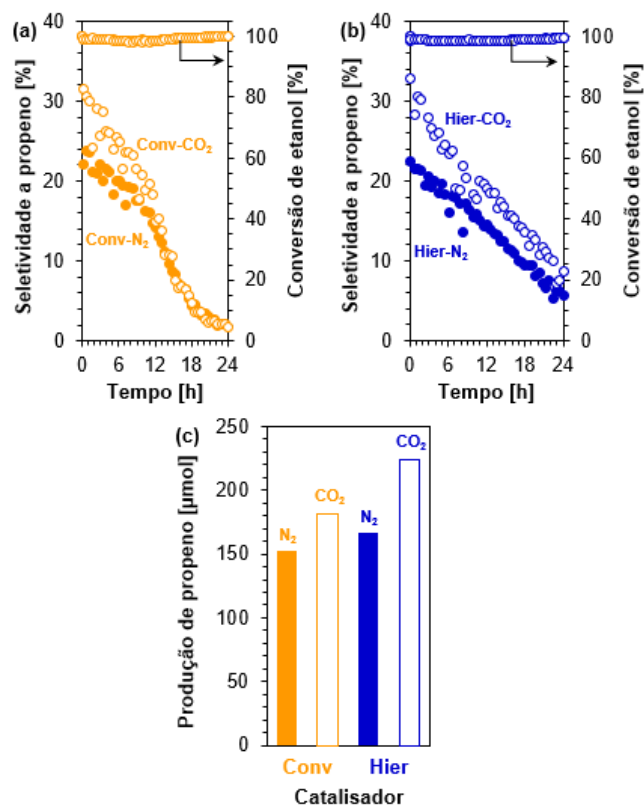


Figura 2. Avaliação catalítica das amostras convencional (a) e hierárquica (b). Produção total de propeno nas 24 h de reação obtida com cada catalisador (c).

De maneira a se elucidar o efeito total da variação do catalisador e da atmosfera de reação, a quantidade total de propeno produzida no intervalo de reação avaliado foi

calculada como sendo o produto da área integrada da curva de seletividade de propeno em função da conversão (seletividades em isoconversão) e da vazão de etanol na alimentação do reator, sendo essa uma comparação mais fiel dos sistemas em análise (Figura 2c). De fato, o uso da zeólita hierárquica promove um aumento na quantidade de propeno produzida, que se torna ainda maior com a combinação do CO₂ como atmosfera de reação.

Fica claro, portanto, que os efeitos provocados pela presença de porosidade hierárquica e pelo uso do CO₂ são distintos, porém ambos positivos para a produção de propeno na ETH. De maneira a se elucidar as mudanças provocadas por essas duas estratégias, foi realizada a caracterização preliminar do coque formado nos catalisadores após as reações de ETH, por meio da técnica de termogravimetria em atmosfera de ar sintético. Primeiramente, comparando-se o efeito da presença de porosidade secundária na zeólita, observa-se que, independentemente da atmosfera usada na reação, a quantidade total de coque formado quando se utilizava um catalisador hierárquico é menor (Figura 3a), o que se deve à facilidade de difusão dos produtos nos poros antes que ocorra o crescimento da cadeia polimérica de carbono, entupindo os poros do material. Essa hipótese é sustentada quando se comparam as curvas de DTG (Figura 3b), que mostra uma temperatura de combustão do coque ligeiramente menor na amostra hierárquica, o que pode justificar o maior tempo de vida com relação à formação de propeno.

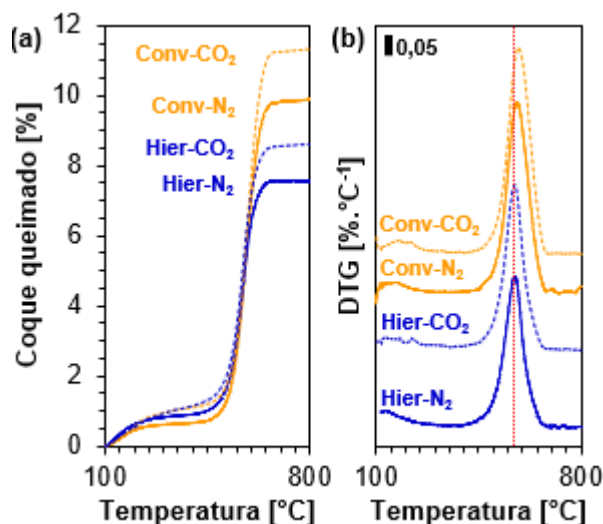


Figura 3. (a) Quantidade de coque queimado nas amostras obtida por termogravimetria. (b) Derivada da variação de massa no TG.

Por outro lado, a assistência de CO₂, embora aumente a produção de propeno, não reduz a quantidade de coque nem a temperatura de queima dos depósitos de carbono (Figura 3). Isso mostra que, ao contrário da proposta inicial, o CO₂

não atua como um gás oxidante leve neste caso. Portanto, pode-se supor que as reações de ETH assistidas por CO₂ tendem a formar um tipo diferente de coque que não impede a produção de olefinas leves; possivelmente, sob atmosfera de CO₂ os aromáticos da HCP não sofrem condensação (polimerização), o que resulta na extensão da produção de olefinas.

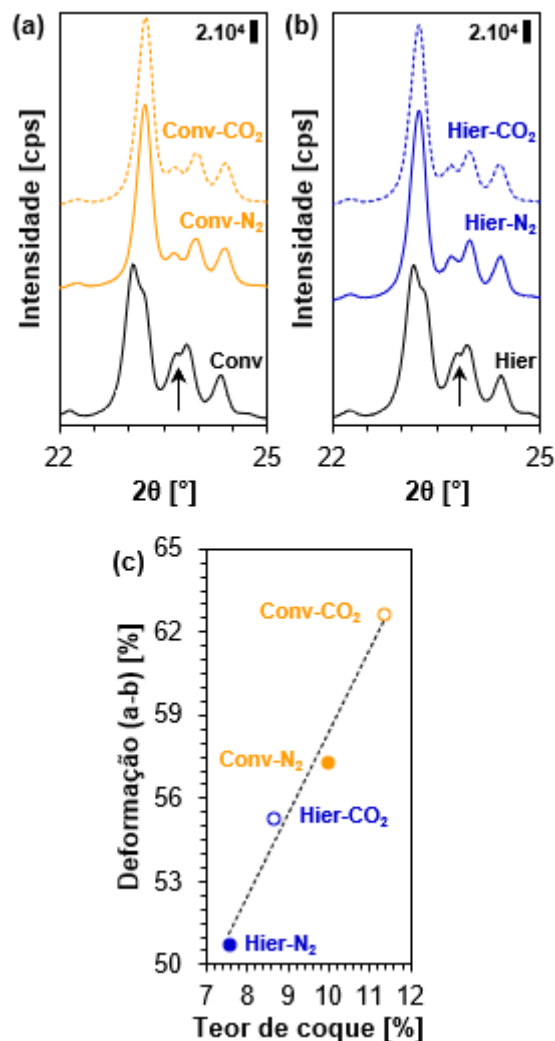


Figura 4. Difratogramas de raios-X das amostras Conv. (a) e Hier. (b) antes e depois da reação de ETH em diferentes atmosferas. (c) Relação entre o teor de coque obtido por TG e a deformação da estrutura de ortorrômbica para tetragonal medida pela mudança do parâmetro (a-b).

A presença de coque no interior dos canais da zeólita ZSM-5 está intimamente relacionada com a deformação da estrutura (16,17). A formação do depósito carbonáceo leva a uma mudança de simetria de ortorrômbica ($a = b$) para simetria tetragonal ($a \neq b$) (18). Com base nos refinamentos de estrutura pelo método de Rietveld antes e após a reação de ETH, foi possível verificar que a mudança de simetria é mais pronunciada na amostra Conv. (Figura 4a e 4b),

evidenciado pela mudança no pico em torno de 23,7°, independente da atmosfera, o que está intimamente ligado à quantidade de coque formado, conforme ilustrado pelas deformações do parâmetro (a-b) calculadas com base na amostra de partida (Figura 4c). Em resumo, a amostra Hier possui menor quantidade de coque total após a reação, e sofre menor mudança de simetria que a amostra Conv. Além disso, em ambas as amostras se observa que há maior mudança de simetria quando a atmosfera da reação é CO₂, devido a maior formação de depósitos carbonáceos.

Conclusões

A combinação do uso de um catalisador baseado na zeólita H-ZSM-5 hierárquica com a execução da reação de conversão do etanol em hidrocarbonetos sob atmosfera de CO₂ permite aumentar o tempo de vida do catalisador no que se refere à produção de propeno. Foi constatado que a presença de porosidade hierárquica na zeólita, gerada por tratamento alcalino, permite obter um catalisador com microporosidade preservada, o que manteve o efeito de confinamento dos intermediários ativos da piscina de hidrocarbonetos, favorecendo a formação de propeno devido à menor formação de coque. No caso da atmosfera de CO₂ como substituta ao N₂, apesar de não reduzir a quantidade total de coque formado, permite a inibição da formação de coque poliaromático, proporcionando também uma extensão do tempo de produção de propeno. Esses resultados mostram que se pode utilizar o etanol para produção de um monômero valioso (propeno), sendo a condição encontrada ainda mais impactante do ponto de vista ambiental e econômico, uma vez que além de utilizar um biocombustível para a síntese do propeno, é realizada em um reator operado com CO₂ como gás auxiliar.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio financeiro concedido pelas bolsas dos processos 2017/21965-5 e 2022/10732-8.

Referências

1. Cruz, M. G.; Guerreiro, E.; Raiher, A. P. A. *Rev. Econ. Nord.* **2012**, *0*, 141–159.
2. Clark, J. H.; Deswarte, F. E. I. *Introduction to Chemicals from Biomass*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: West Sussex, 2015.
3. Zeng, S.; Zhang, W.; Li, J.; Lin, S.; Xu, S.; Wei, Y.; Liu, Z. *J. Catal.* **2022**, *413*, 517–526.
4. Olsbye, U.; Bjørgen, M.; Svelle, S.; Lillerud, K. P.; Kolboe, S. *Catal. Today* **2005**, *106*, 108–111.
5. Mole, T.; Bett, G.; Seddon, D. *J. Catal.* **1983**, *84*, 435–445.
6. Wen, W.; Yu, S.; Zhou, C.; Ma, H.; Zhou, Z.; Cao, C.; Yang, J.; Xu, M.; Qi, F.; Zhang, G.; Pan, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4873–4878.
7. Sadrameli, S. M. *Fuel* **2016**, *173*, 285–297.
8. Valecillos, J.; Epelde, E.; Albo, J.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J.; Castaño, P. *Catal. Today* **2020**, *348*, 243–256.
9. Marins, N. H.; Pereira, E. M. F.; Alahakoon, S. H.; Huang, Y.; Martins, L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *346*, 112311.
10. Dai, W.; Kouvatas, C.; Tai, W.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L.; Valtchev, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1993–2004.
11. Ansari, M. B.; Park, S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9419–9437.
12. Mintova, S.; Barrier, E. N. *Verified Syntheses of Zeolites*, 3rd ed.; International Zeolite Association, 2016.
13. Possato, L. G.; Diniz, R. N.; Garetto, T.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. *J. Catal.* **2013**, *300*, 102–112.
14. Lakiss, L.; Vicente, A.; Gilson, J. P.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Vimont, A.; Bedard, R.; Abdo, S.; Bricker, J. *ChemPhysChem* **2020**, *21*.
15. Torrent, J.; Barrón, V. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* **2002**, *0*, 1438–1442.
16. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
17. Catuzo, G. L.; Possato, L. G.; Sad, M. E.; Padro, C.; Martins, L. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 4419–4430.
18. Lundegaard, F.; Beato, P.; Brogaard, R. Y.; Lillerud, K. P.; Olsbye, U.; Svelle, S. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8235–8246.