

Conversão do glicerol em acetol utilizando zeólita Zr-beta livre de Al como catalisador.

Antony J. T. da Silva^{1*}, Marcos A. do Nascimento Júnior², Theogyna R. R. T. da Costa², Tiago P. Braga², Lindiane Bieseki², Alexander Sachse³, Anne G. D. Santos¹

¹Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais, Universidade Estadual de Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil

²Laboratório de Peneiras Moleculares, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 590,78-970, Brasil.

³Instituto de Química de Ambientes e Materiais de Poitiers (IC2MP), Universidade de Poitiers, Poitiers, França.

*E-mail: antonyjeova@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A produção de biodiesel gera glicerol em grandes quantidades. A desidratação catalítica do glicerol promove produtos de valor agregado. O uso de zeólitas é viável devido a acidez que promovem a seletividade dos compostos a partir do glicerol. Esse estudo visa obter zeólitas Zr-beta para desidratação do glicerol. A síntese hidrotérmica da Zr-beta em meio fluorídrico ocorreu com 18 dias na razão Si/Zr= 200. A zeólita Al-beta foi usada como comparação nas reações. A reação ocorreu durante 4 e 10 h e as alíquotas analisadas por CG-FID. O DRX comprovou a obtenção da zeólita Zr-beta. A adsorção e dessorção de N₂ apresentou isotermas do tipo I típico de zeólitas. O MEV-EDS mostraram cristais grandes e que o zircônio não está aglomerado. Na reação de 4 h, a conversão foi de 74% para Zr-beta, mais seletivo para acetaldeído (56%) e acetol (42%), e Al-beta com 64%, seletivo para acroleína (94%). Na reação de 10 h, a TG e DRX provaram a resistência a desativação por coque da Zr-beta comparada a Al-beta. A zeólita Zr-beta se mostrou promissora na valorização do glicerol, visto a seletividade para acetol e maior resistência a desativação, sendo um material atraente para a indústria.

Palavras-chave: Desidratação do glicerol; acetol; acidez de Lewis; Zr-beta; resistência a desativação.

ABSTRACT - Biodiesel production generates glycerol in large quantities. Catalytic dehydration of glycerol promotes value-added products. The use of zeolites is viable due to the acidity that promotes the selectivity of the compounds from glycerol. This study aims to obtain Zr-beta zeolites for glycerol dehydration. The hydrothermal synthesis of Zr-beta in hydrofluoric medium occurred with 18 days at the Si/Zr ratio = 200. The Al-beta zeolite was used as a comparison in the reactions. The reaction occurred for 4 and 10 h and the aliquots were analyzed by GC-FID. XRD confirmed the production of Zr-beta zeolite. The adsorption and desorption of N₂ presented type I isotherms typical of zeolites. The SEM-EDS showed large crystals and that the zirconium is not agglomerated. In the 4 h reaction, the conversion was 74% for Zr-beta, more selective for acetaldehyde (56%) and acetol (62%), and Al-beta with 64%, selective for acrolein (94%). In the 10 h reaction, TG and XRD proved the resistance to deactivation by coke of Zr-beta compared to Al-beta. The Zr-beta zeolite showed promise in the valorization of glycerol, given its selectivity for acetol and greater resistance to deactivation, being an attractive material for the industry.

Keywords: Glycerol dehydration; acetol; Lewis acidity; Zr-beta; resistance to deactivation.

Introdução

Devido a sua grande área disponível e possuir clima propício para o cultivo de oleaginosas, o Brasil entra no rank dos 3 maiores produtores de biodiesel do mundo (1–3). E de acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2024, a produção de biodiesel cresce a cada ano, com um aumento de 20% no ano de 2023 em relação ao ano anterior. Em consequência, a produção de glicerol vem crescendo, atingindo 644.659 milhões em m³ no ano de 2023 e aumento de 16,80% (ANP, 2024).

A desvalorização do glicerol bruto no Brasil faz com que boa parte desse subproduto seja exportado para países asiáticos por baixo custo(1,4). Bem como também é usada como fonte de energia por caldeiras, visto que os processos de purificação são caros, somente uma pequena parte é tratada para aplicações alimentícias e farmacêuticas (1,5,6).

Frente a essa problemática, a busca pela valorização do glicerol vem crescendo na área da catálise nos últimos anos (7,8). A reação de desidratação catalítica do glicerol é uma das principais estratégias utilizadas. Os

catalisadores com sítios ácidos de Lewis contribuem para a produção de acetol e os catalisadores com sítios ácidos de Brønsted para produção de acroleína (9,10).

A aplicação de zeólitas na desidratação de glicerol é uma alternativa viável devido as suas propriedades como elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área específica e a possibilidade de modificação para controlar a acidez de Lewis (1,10–12). A zeólita Beta tem versatilidade catalítica e pode ser usada em várias reações, como craqueamento, isomerização e oxidação (13–15).

O maior rendimento de acetol a partir de glicerol utilizando zeólitas beta foi de 13,41% para a zeólita Al-beta em forma protonada e com espinélio de MgAl_2O_4 (16) e o uso do espinélio de ZnAl_2O_4 incorporado na zeólita beta conseguiu obter valor próximo de 15% (4). Em outro estudo foi obtido em 12 horas de reação para a zeólita Al-beta em forma protonada valores de acetol com cerca de 20% (17). Contudo, a literatura não apresenta a aplicação de zeólitas beta com elevada acidez de Lewis e livre de alumínio para obtenção de acetol.

A incorporação de metais em estruturas de zeólita beta para promover alta acidez de Lewis vem sendo estudada devido à sua capacidade de ativar um grupo carbonila (12,15). A zeólita Zr-beta se apresenta como catalisador promissor para vários processos relacionados à conversão de biomassa e síntese de produtos químicos com valor agregado (12,15).

Frente ao exposto, o estudo visa obter a zeólita Zr-beta livre de alumínio e com acidez de Lewis e para aplicação na reação de desidratação do glicerol visando a seletividade para o acetol.

Experimental

Síntese da zeólita Zr-beta.

A síntese da zeólita Zr-beta foi realizada pela metodologia adaptada (11). A razão Si/Zr foi de 200 e proporção molar: 0,54TEAOH: 0,54HF: 0,005ZrO₂: 5,6H₂O. Primeiramente, foi inserido a fonte de Si, TEOS (Sigma Aldrich, 98% em peso) e TEAOH (Thermo Scientific, solução aquosa a 35% em peso) no qual foram misturados e agitados por 24 h. Em seguida, uma solução aquosa de ZrOCl₂·8H₂O (Sigma Aldrich, 99,9%) foi adicionada ao gel e a mistura foi submetida a agitação intensiva por cerca de 6 horas. Depois, o ácido fluorídrico (Fisher Scientific, solução aquosa de 47 a 51% em peso) foi adicionado e homogeneizado por mistura mecânica e deixado em condições ambientes por 1 hora. O gel foi transferido para autoclave revestido de Teflon e deixado em envelhecimento por 2 dias em temperatura ambiente. Após esse período colocado em estufa 140 °C por 18 dias. Por fim, o material foi lavado e centrifugado, seco a 80 °C durante a 16 horas e calcinado com rampa de 1 °C/min a 550 °C por 6 horas.

Caracterizações

A análise de Difração de raios-X foi realizada utilizando o equipamento Proto Manufacturing AXRD Benchtop Power Diffractometer com radiação de cobre (CuK α , $\lambda=1,54$ Å). A varredura feita na faixa de ângulo 2 θ entre 2 e 50 graus. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K foram obtidas através do equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 equipado com uma bomba turbo molecular. As amostras passaram por degaseificação a 300 °C por 10 horas e depois 300 °C a vácuo por 2 h. As micrografias foram obtidas pelo microscópio MIRA 3 FERG da Shimadzu.

Testes Catalíticos

A reação de desidratação foi realizada usando um sistema catalítico reator tubular de leito fixo de vidro borossilicato, realizado com o Glicerol PA ACS da Nox Lab Solutions, utilizando a zeólita Zr-beta e a zeólita Al-beta, fornecida pelo acervo do LACAM. Foi pesada 200 mg das amostras e posta sob uma camada de lã de quartzo na região centro do reator para manter o catalisador. O procedimento de pré-tratamento e reação foi de acordo com a literatura (16). Os testes iniciais levaram duração de 4 h, sendo retirada alíquotas a cada 1 h. E o teste com 10 h de reação para avaliar a estabilidade dos materiais. As alíquotas condensadas foram analisadas por CG-FID. Com finalidade de avaliar a manutenção estrutural e deposição de coque nos catalisadores após as reações, os materiais foram analisados por DRX, conforme as descrições no tópico de caracterizações. E as análises de TG foram realizadas no equipamento TG 209 F3 Tarso – NETZSCH utilizando um cadinho de alumina e taxa de aquecimento de 10 °C/min com temperatura de 30 a 900 °C e fluxo de ar sintético (20 mL/min).

Resultados e Discussão

Na Figura 1, o padrão de difração para a zeólita beta com a presença de alumínio é exibida. Para comprovar a estrutura cristalina dessas zeólitas, fez-se uso do banco de dados da Associação internacional de zeólitas (International Zeolite Association) - IZA. A zeólita apresentou fase cristalina de acordo com a posição dos seus picos comparados ao padrão da IZA, com os picos principais na faixa de 2 θ 7,7° e 22,7°. Bem como os índices de Miller identificados de acordo com dados relatados na literatura para zeólita do tipo beta (18). As estruturas cristalinas dessas zeólitas batem com a amostra Al-beta bem como o banco de dados IZA. As zeólitas apresentaram fases cristalinas com picos estreitos e de elevada intensidade a alto ângulo. A elevada cristalinidade é definida por uma linha base retilínea, a qual indica ausência de material amorfo. Para a amostra Zr-beta, sintetizada com 18 dias, foi obtido o perfil de difração para esse tipo de material. O mesmo perfil da zeólita Zr-beta com longos dias de cristalização foi obtido

na literatura(11), o que confirma que a presença de Zr retarda a síntese da zeólita devido ao seu tamanho atômico. A nucleação é atrasada e com isso são necessários longos dias de estufa para cristalização completa da zeólita contendo átomos de Zr.

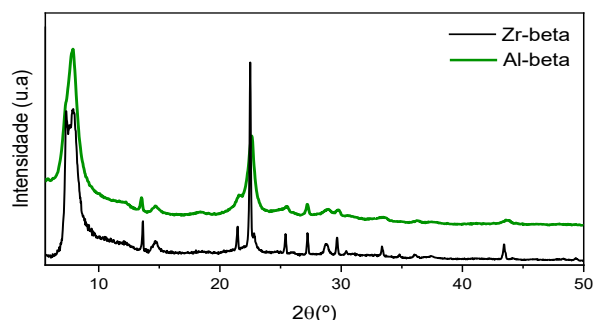


Figura 1. Difratoogramas de raios X para as amostras calcinadas Zr-beta e Al-beta.

Adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2)

Os dados de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K são apresentados na Figura 2. A zeólita Zr-beta apresentou isoterma do tipo I(a) e Al-beta isoterma do tipo II, conforme a IUPAC(19). As isotermas de tipo I reversíveis são características para sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Bem como maior parte do volume adsorvido se encontra a baixas pressões relativas ($p/p^0 < 0,2$). Essas são características típicas de materiais microporosos, como a de zeólita do tipo beta com microporosos sem defeitos, com a inexistência de histerese (11).

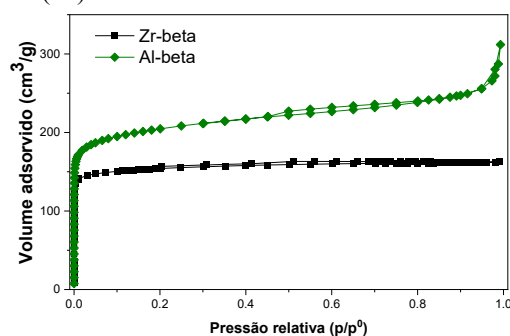


Figura 2. Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras Zr-beta e Al-beta.

A isoterma do tipo II apresenta uma alta quantidade de volume adsorvido em pressões relativas baixas, uma curvatura mais gradual (Ponto B menos distinto), indicando uma sobreposição da cobertura da monocamada e do início da adsorção de multicamadas. Sendo mais característico a adsorção ao longo do aumento da pressão, aumentando a espessura da multicamada até $p/p^0 = 1$, indicando espaços intersticiais (19). A amostra Zr-beta apresentou área específica de $617 \text{ m}^2/\text{g}$, área microporosa de $483 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume microporoso de $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$. A zeólita Al-beta teve elevados valores de área superficial ($943 \text{ m}^2/\text{g}$), microporosa ($662 \text{ m}^2/\text{g}$) e volume microporoso ($0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$), bem como

uma presença de espaço interparticular. Esses resultados são relacionados ao método de síntese.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A micrografia da amostra Al-beta na Figura 3. A amostra Al-beta apresenta morfologia esférica, o que é típico para zeólita com alumínio sintetizadas em meio básico, usando hidróxido de sódio. Bem como o tamanho dos cristais são da faixa de nanômetros.

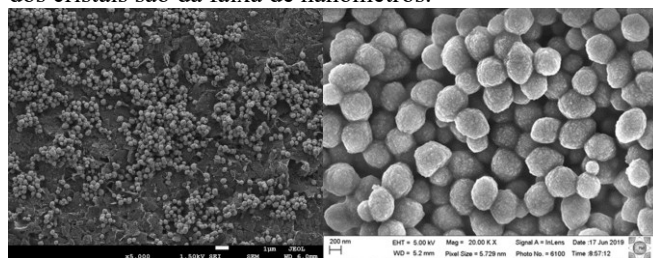


Figura 3. Micrografia obtida para a amostra Al-beta.

A análise morfológica da Zr-beta é apresentada na Figura 4. As micrografias apresentam cristais com morfologia quadrada-bipiramidal truncada, típica da zeólita beta preparada pela rota do flúor(20). Os cristais estão em escala de micrometros, o que indica que os cristais são grandes e seu crescimento se dá pela agregação de unidades primárias da fase de gel amorfo, seguido de um processo de densificação. Esta etapa é acompanhada por uma diminuição significativa na área de superfície externa das amostras, o que está de acordo com os dados das propriedades texturais da área externa para a amostra Zr-beta (11,20)

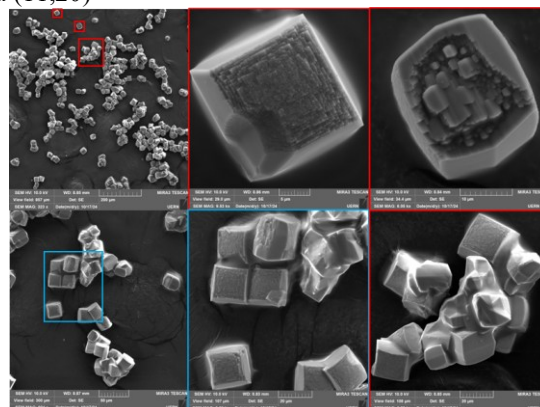


Figura 4. Micrografias obtidas para a amostra Zr-beta.

Assim, o mecanismo de cristalização ocorre por uma reorganização e transformação sólido-sólido a partir de um gel sólido amorfo consistindo de unidades primárias não isoladas formada durante as primeiras horas do tratamento em autoclave(20). A nucleação ocorre de maneira rápida no início da síntese devido a cinética de cristalização(21). A

diminuição da concentração de água no gel leva a formação de cristais maiores de acordo com a cinética de cristalização pela diminuição de núcleos(21). O crescimento do cristal durante o processo de cristalização tem aumento no tamanho de 7,5 até 14,3 μm para a amostra com a maior cristalinidade em meio fluorídrico(20).

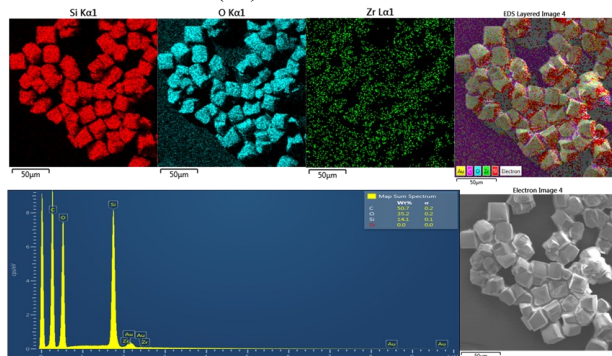


Figura 5. Mapeamento obtido para a amostra Zr-beta.

No mapeamento é possível observar que o material sintetizado é composto em sua maioria por silício, seguido de oxigênio e zircônio, conforme ilustra a Figura 5. Também é observado que existe uma boa distribuição do zircônio na zeólita. Resultado semelhante é apresentado na literatura, em que as imagens de EDS mostram a distribuição de Zr na estrutura da zeólita beta sem apresentar aglomerações(11).

Testes Catalíticos

Teste catalítico de 4 h de reação

Já em relação a atividade das zeólitas, entre os produtos formados pela desidratação, foram obtidos a acroleína, acetaldeído e acetol. A seletividade variou de acordo com as propriedades dos catalisadores. Os dados referentes a conversão do glicerol são apresentados na Figura 6. A amostra Zr-beta apresentou melhor conversão durante os 4 tempos de coletas, em relação a Al-beta, apresentando 74% de conversão no fim da reação. Sua melhor conversão se dá pela maior resistência a deposição de coque, possivelmente devido a menor concentração de sítios ácidos comparados aos outros materiais (22).

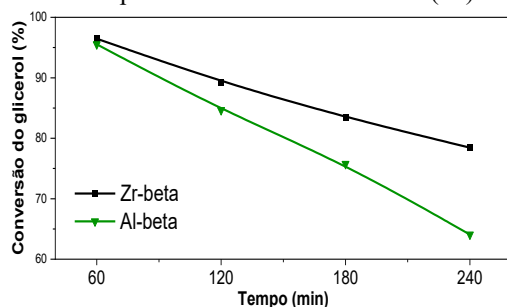


Figura 6. Conversão de glicerol obtido em 240 min para Zr-beta e Al-beta.

A zeólita Al-beta apresentou boa conversão durante os 4 tempos de coletas, com 64% de conversão no

final da reação. Esse fato já era esperado devido ser uma zeólita com razão Si/Al = 12,5, possuindo maior acidez total e maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted. Ainda, essa maior concentração de sítios ácidos explica seu menor desempenho de conversão na quarta hora de reação comparado a amostra Zr-beta, pois altas concentração de sítios ácidos, em especial do tipo Brønsted, gera uma maior quantidade de coque, o que obstrui parte dos sítios ácidos e poros, desativando mais rapidamente o catalisador(22).

A Figura 7 apresenta a seletividade dos compostos obtidos pelo catalisador Zr-beta e Al-beta. A zeólita Zr-beta foi mais seletiva para o acetaldeído, com valores de 56%. A formação de acetaldeído pode ocorrer por dois caminhos: através de uma reação retro aldol do intermediário 3-hidroxi propionaldeído, gerado pela desidratação do grupo OH central do glicerol ou pela decomposição térmica do acetol(23). Os sítios de Brønsted atacam a hidroxila central e gera o intermediário 3-hidroxi propionaldeído, que por sua vez leva a formação do acetaldeído. Como há bastante formação do acetol, isso indica que a rota de sua decomposição em acetaldeído não é a principal.

A amostra Zr-beta obteve um valor de 42% referente a seletividade para acetol ao fim da reação. Esse fato pode estar relacionado com uma acidez de Lewis, mesmo a Zr-beta apresentando uma concentração de Zr mais baixa. A formação de sítios ácidos de Lewis abertos, que são mais fortes, é gerada com um maior tempo de cristalização, entre 15 a 20 dias. Sendo assim, esse é um indicativo de que possivelmente a Zr-beta apresenta sítios abertos de Lewis. Como mostra no gráfico, no tempo 240 min, a seletividade para acetaldeído diminuiu e a de acetol aumentou, sendo um indicio que o acetaldeído está se convertendo em acetol(11). Apresentando seletividade abaixo de 10% ao fim da reação, a amostra da Zr-beta não possui elevada seletividade para acroleína possivelmente por não apresentar sítios ácidos de Brønsted, bem como parte da acroleína formada pode ter vindo da formação do acetaldeído.

A amostra Al-beta apresentou maior seletividade para acroleína (94%), como mostra a Figura 7b), esse fato está relacionado a sua maior concentração de sítios ácidos de Brønsted(4,10). A acroleína se forma principalmente por catalisadores com sítios ácidos de Brønsted sendo formada pelo intermediário 3-hidroxi propionaldeído(24). A zeólita Al-beta apresentou valores abaixo de 10% concernentes a seletividade para acetol e acetaldeído. Por apresentar maior seletividade a acroleína e este produto ser formado através de uma segunda etapa de desidratação do 3-hidroxi propionaldeído, é possível que o acetaldeído formado seja oriundo também desse composto intermediário. Em 120 min a produção de acetaldeído diminui enquanto a produção de acroleína aumenta, corroborando assim com a rota de formação do acetaldeído ser por intermediário do 3-hidroxi propionaldeído. A baixa

seletividade para o acetol está relacionada com a forte acidez de Brønsted que faz a seletividade favorecer majoritariamente acroleína.

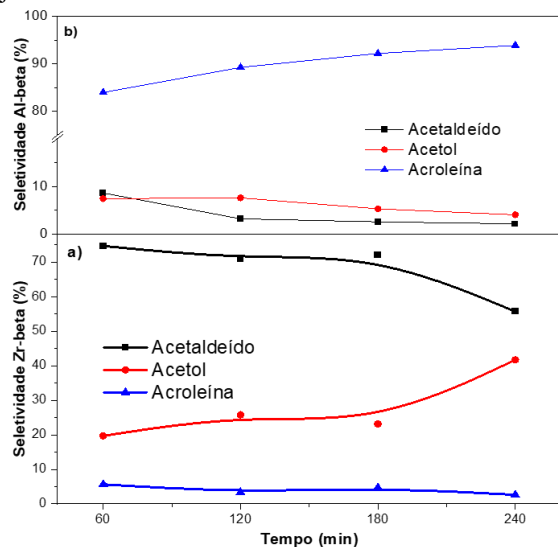


Figura 7. Seletividade do catalisador a) Zr-beta e b) Al-beta em 4 h de reação.

Teste catalítico de 10 h de reação

A reação de 10 h foi realizada para avaliar a estabilidade catalítica dos catalisadores e como se comporta a seletividade ao longo do tempo. Os dados estão expostos na Figura 8.

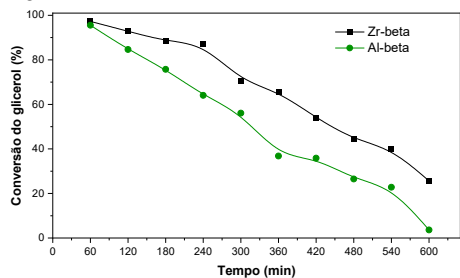


Figura 8. Conversão de glicerol obtido em 600 min para a amostra Zr-beta e Al-beta.

O teste de 10 h evidencia novamente que a amostra Zr-beta possui melhor desempenho de conversão, sobressaindo melhor que a amostra contendo alumínio sem zircônio. Com o decorrer da reação é visto uma redução progressiva na conversão do glicerol, devido à deposição do coque na superfície do catalisador, sendo uma das causas de desativação, bem como a obstrução dos poros da zeólita(25). Ao final da reação, a amostra Zr-beta apresentou 25,60%, enquanto que para a amostra de Al-beta, aproximadamente, 3,62% de conversão, indicando que é mais desativada por coque. O catalisador Zr-beta, com maior concentração de sítios ácidos de Lewis, mostrou maior resistência à desativação, obtendo produtos como acetaldeído e acetol. Já

a amostra Al-beta, menos resistente a desativação, e com a maior presença de sítios ácidos de Brønsted, apresentou produção majoritária de acroleína(4,22).

Análise termogravimétrica (TG) do coque após 10 h de reação catalítica

Conforme as curvas termogravimétricas na Figura 9, não há perda de massa inicial e os catalisadores foram estáveis até 300°C. A zeólita Zr-beta apresentou um único evento, com perda de massa de 5,86%. Já a Al-beta apresentou dois eventos, uma pequena perda de 1,2%, seguido de 17,74%. Estes resultados confirmam a maior resistência à desativação observada para a amostra Zr-beta. As altas temperaturas de queima de coque observadas em torno de 545°C para a amostra Al-beta pode ser associada à deposição de coque nos poros do catalisador, gerando compostos carbonáceos volumosos e de alto peso molecular(10). Esse coque duro está associado à elevada temperatura necessária para sua decomposição. Bem como essa maior deposição de coque para a Al-beta pode estar relacionada a alta concentração de sítios ácidos que aceleram a taxa de formação de coque(22).

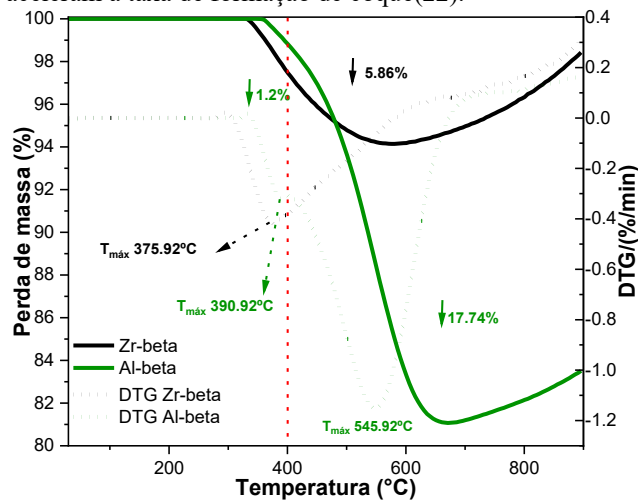


Figura 9. Curvas da análise termogravimétrica obtidos para a amostra Zr-beta e Al-beta após 10 h de reação.

Difração de raios X (DRX) após 10 h de reação catalítica

É possível ver na Figura 10 que os picos característicos da zeólita Zr-beta e Al-beta foram mantidos quando comparado ao DRX inicial, ocorrendo uma maior diminuição dos picos mais intensos em 7,7° e 22,7°, que são típicos da zeólita beta. Após 10 h de reação, a Zr-beta não sofreu grandes alterações estruturais, ocorrendo uma parcial obstrução nos poros do catalisador, visto que não foi evidenciado formação de coque duro como apresentado no TG, bem como uma menor deposição de coque e mais resistência ao longo da reação em 10 h. O catalisador Al-beta, apesar da desativação por coque, ao fim da reação apresentou uma boa manutenção estrutural, possivelmente

relacionadas as baixas tensões das ligações Si-O-Al, quando comparadas as da Zr-beta, que possui ligações tensionadas por conta do raio atômico do Zr. Diante os dados da reação em 10 h, é notado melhor desempenho da Zr-beta comparada a Al-beta e a zeólitas beta contendo outros metais reportados na literatura quando relacionadas a resistência ao coque, possuindo baixa quantidade de carbono depositado. Bem como o valor de produção de acetol de 46,26% em 10 h de reação é superior a literatura (4,16,17).

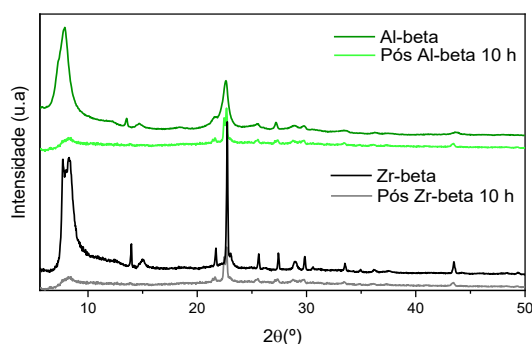


Figura 10. Análise por Difração de raios X (DRX) para a amostra Zr-beta e Al-beta após 10 h de reação.

Conclusões

A síntese da zeólita Zr-beta em meio fluorídrico foi obtida com êxito conforme os dados de difração de raios-X, adsorção e dessorção de nitrogênio e a micrografias de MEV. Pela reação de desidratação catalítica do glicerol e os dados de TG e DRX pós reação, o catalisador Zr-beta apresentou melhor desempenho de conversão, menos coque e elevada manutenção estrutural, assim como apresentou uma maior produção de acetol possivelmente devido a presença de sítios de Lewis. Em comparação, a amostra Al-beta teve seu desempenho um pouco inferior, contudo, apresentou maior seletividade para acroleína devido a presença de sítios de Brønsted. A amostra Zr-beta, em 10 horas de reação, teve seu desempenho de estabilidade e resistência a desativação superior a amostra Al-beta, possivelmente devido à baixa concentração de sítios ácidos. Em suma, a incorporação de Zr na zeólita beta livre de alumínio causou efeito positivo na reação de desidratação do glicerol para a produção de acetol, sugerindo a viabilidade de materiais com acidez de Lewis mais seletivos e resistente ao coque visando a valorização do glicerol.

Agradecimentos

A CAPES, ao CNPQ, a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, ao Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOP) da UERN, ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao IC2MP, da Universidade de Poitiers – França.

Referências

1. D. da S. Oliveira, A. D. Gondim, V. P. da S. Caldeira, and S. B. C. Pergher, *Revista Perspectiva* **2021**. 45,(171), 111–124
2. K. P. Abeyta, M. L. A. da Silva, C. L. S. Silva, L. A. M. Pontes, and L. S. G. Teixeira, *Sustain Chem Pharm* **2024**. 40, 101641
3. A. C. C. Rodrigues, *Clean Eng Technol* **2021**. 4, 100197
4. A. M. S. Lopes, A. S. Kasuya de Oliveira, F. Fernandes Barbosa, S. B. C. Pergher, and T. Pinheiro Braga, *ChemCatChem* **2023**. 15,(14)
5. M. Checa, S. Nogales-Delgado, V. Montes, and J. M. Encinar, *Catalysts* **2020**. 10,(11), 1279
6. E. S. Vázquez *et al.*, *Catal Today* **2020**. 356, 349–358
7. N. Tabassum *et al.*, *Catalysts* **2022**. 12,(7), 767
8. A. Leite, R. Raso, L. García, J. Ruiz, and J. Arauzo, *Fuel* **2024**. 371, 132001
9. N. Yadav, G. Yadav, and Md. Ahmaruzzaman, *Ind Crops Prod* **2024**. 210, 117999
10. F. F. Barbosa, A. R. Loiola, S. B. C. Pergher, and T. P. Braga, *Catal Today* **2025**. 444, 114998
11. P. A. Kots *et al.*, *Inorg Chem* **2018**. 57,(19), 11978–11985
12. J. A. Vannucci *et al.*, *Molecular Catalysis* **2022**. 528, 112497
13. S. Fernandez, M. L. Ostraat, and K. Zhang, *AIChE Journal* **2020**. 66,(9)
14. A. N. Petelski, N. M. Peruchena, and M. F. Zalazar, *ChemPhysChem* **2024**. 25,(9)
15. X. Liu and Z. Zhu, *Advanced Science* **2024**. 11,(11)
16. A. S. K. de Oliveira *et al.*, *Molecular Catalysis* **2022**. 527, 112414
17. A. Fernandes, M. F. Ribeiro, and J. P. Lourenço, *Microporous and Mesoporous Materials* **2022**. 329, 111536
18. A. Astafan *et al.*, *J Catal* **2016**. 336, 1–10
19. M. Thommes *et al.*, *Pure and Applied Chemistry* **2015**. 87,(9–10), 1051–1069
20. D. P. Serrano, R. Van Grieken, P. Sánchez, R. Sanz, and L. Rodríguez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**. 46,(1), 35–46
21. A. V. Yakimov, Y. G. Kolyagin, S. Tolborg, P. N. R. Vennestrom, and I. I. Ivanova, *New Journal of Chemistry* **2016**. 40,(5), 4367–4374
22. F. Mirshafiee, R. Khoshbin, and R. Karimzadeh, *J Clean Prod* **2022**. 361, 132159
23. S. Bhasker-Ranganath *et al.*, *ACS Catal* **2021**. 11,(14), 8621–8634
24. B. O. Dalla Costa, M. A. Peralta, and C. A. Querini, *Appl Catal A Gen* **2014**. 472, 53–63
25. Y. Sugi *et al.*, *Molecular Catalysis* **2021**. 505, 111521