CATALISADORES Fe2O3/γ-Al2O3 PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE NH3

Gabriel Vieira Oliveira1, Vinícius de Macedo1,2, Zuy Maria Magriotis1, Cristiane Alves Pereira1\*

1 Laboratório de Catálise e Biocombustíveis, Departamento de Engenharia, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG, Brasil

2 Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada, Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, Brasil

\*e-mail: cristiane.alpereira@ufla.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A amônia é um poluente atmosférico e representa perigos ambientais e à saúde humana, sendo que o controle de sua emissão é crucial. Em assim sendo, o objetivo do estudo é avaliar catalisadores à base de óxido de ferro suportados em γ-Al2O3 na oxidação catalítica seletiva de NH3 (SCO-NH3) a N2. A preparação dos materiais contendo 5 ou 10% m/m de Fe foi feita por impregnação à umidade incipiente. O método de decomposição direta do hidróxido de alumínio para obtenção de γ-Al2O3 foi eficiente, pois dados de DRX comprovam a sua formação. Por outro lado, a presença de hematita nos catalisadores foi constatada por medidas de TPR-H2 e DRS-UV-vis, sendo que a introdução do óxido metálico sobre o suporte levou à queda na dessorção de NH3. Para a reação, tanto a acidez da superfície, quanto à presença de óxidos metálicos são importantes. No entanto, apesar da queda na dessorção de NH3, a inserção do Fe promoveu aumento considerável da conversão de NH3 e da seletividade a N2, se comparado ao suporte puro. Porém nota-se que o aumento do teor de ferro não leva a um incremento considerável da conversão de NH3 e confere supressão da seletividade de NH3 formar N2 a partir de 400 °C.

*Palavras-chave:* γ-Al2O3*, óxido de ferro, SCO-NH3.*

ABSTRACT - Ammonia is an atmospheric pollutant which causes damages to environment and human health. Thus, it is crucial to control the gas emission. The aim of the study was to evaluate iron oxide-based catalysts supported on γ-Al2O3 in the selective catalytic oxidation of NH3 (SCO-NH3) to N2. The preparation of materials containing 5 or 10 wt.% of Fe was carried out by incipient wetness impregnation. Data from XRD measurements shows the direct decomposition of aluminum hydroxide is suitable to obtain γ-Al2O3 phase. On the other hand, the presence of hematite in the catalysts was confirmed by H2-TPR and DRS-UV-vis. In addition, the introduction of metallic oxide on the support lead to a decrease in the desorption of NH3. For the reaction, both the surface acidity and the presence of metallic oxides are important. However, despite the drop in NH3 dessorption, the insertion of Fe promotes a considerable increase in NH3 conversion and N2 selectivity, when compared to the bare support. However, it is also noted the increase in the iron content does not lead to a considerable increase in the conversion of NH3 and confers in a reduction in the N2 formation from 400 °C.

*Keywords: gamma-alumina, iron oxide, SCO-NH3*

## Introdução

A poluição atmosférica necessita de controle constante, já que ocasiona impacto negativo considerável à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre os compostos gasosos poluentes, a amônia (NH3) tem destaque, pois é formada em diversos processos químicos e é uma substância intermediária na formação dos óxidos de nitrogênio (NOx), os quais, quando não há tratamento adequado são lançados para a atmosfera (1,2).

Uma forma de controlar a emissão de NH3 se dá pela aplicação de catalisadores nas chaminés industriais e nos escapamentos de automóveis, que operam entre 320 e 500°C, para favorecer a oxidação do composto a nitrogênio gasoso (N2), conforme representado pela eq. 1 (3). No entanto, como já comentado, óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO2) e óxido nitroso (N2O) podem ser formados (eq. 2 a 4). Esses gases são conhecidos por causarem problemas como chuva ácida e *smog* fotoquímico, sendo que o N2O tem um poder de gás de estufa 272 vezes superior ao dióxido de carbono (CO2) (4).

4 NH3 + 3 O2 → 2 N2 + 6 H2O (1)

4 NH3 + 5 O2 → 4 NO + 6 H2O (2)

4 NH3 + 4 O2 → 2 N2O + 6 H2O (3)

4 NH3 + 7 O2 → 4 NO2 + 6 H2O (4)

Assim, idealmente, na aplicação de catalisadores para a remoção de NH3, procura-se encontrar alternativas para que a oxidação de NH3 ocorra seletivamente a N2. Os catalisadores a base de metais nobres, como Au, Pt e Pd suportados ou mássicos apresentam boa atividade para a oxidação da amônia mesmo em temperaturas inferiores a 300 ºC. No entanto, a seletividade a N2, cai quando a reação ocorre em temperaturas acima de 300 ºC, faixa de temperatura em que o NO passa a ser o produto principal (5–7).

Além dos metais nobres, a aplicação de catalisadores à base de óxidos de metais de transição como Cu, Mn, Fe e Ni suportados em SiO2, TiO2, ZrO2 e γ-Al2O3 tem sido investigada. No entanto, os catalisadores Cu/Al2O3 preparados por diversos métodos são os mais estudados por apresentarem, sob diversas condições reacionais, conversão de NH3 total entre 350 e 500 °C e seletividade a N2 superior a 75% (8).

É sabido que os catalisadores à base de ferro, apesar de menos estudados para a reação em questão, apresentam boa atividade na decomposição direta e redução do NO a N2. Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo preparar catalisadores a base de óxido de ferro suportados em γ-Al2O3, para aplicação na oxidação catalítica seletiva de NH3 (SCO-NH3) a N2.Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), medidas de adsorção e dessorção de N2, dessorção de NH3 à temperatura programada (TPD-NH3), redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H2) e espectroscopia na região do ultravioleta e visível (DRS UV-vis).

## Experimental

*Síntese dos catalisadores*

A obtenção do suporte γ-Al2O3 se deu pela decomposição de hidróxido de alumínio (Synth) em forno mufla a 550 °C por 6 h e taxa de aquecimento de 8 °C min-1. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação à umidade incipiente a partir de um solução concentrada de nitrato de ferro nonahidratado ([Fe(NO3)3.9H2O] (Sigma-Aldrich) sobre a γ-Al2O3, para se alcançar um teor mássico metálico de 5 ou 10%. Em seguida, os sólidos foram secos em estufa a 110 ºC por 15 h e posteriormente calcinados a 550 ºC por 2 h sob ar estático (taxa de aquecimento de 8 °C min-1). Os catalisadores foram designados 5Fe/γ-Al2O3 e 10Fe/γ-Al2O3.

*Caracterização dos catalisadores*

As análises de DRX pelo método do pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku (Miniflex) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação CuKα (λ=0,1542 nm). A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2º 2θ min-1, com variação do ângulo na faixa de 10 a 80° (2θ). As medidas de fisissorção de N2 foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C), em um equipamento da Micromeritics (ASAP 2440). Antes de cada análise, as amostras foram tratadas a 200 °C por 2 h sob vácuo, para remoção de água. A área superficial específica (SBET) foi determinada pela equação de Brunauer, Emmet e Teller. A distribuição do volume de poros do suporte foi determinada a partir das isotermas de dessorção de nitrogênio, pelo método desenvolvido por Barrett, Joyner e Holenda (BJH).

As análises de TPD-NH3 foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem 2920 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Inicialmente, a amostra foi pré-tratada desde a temperatura ambiente até 300 °C sob fluxo de He (20 mL min-1) por 0,5 h. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até 200 °C sendo submetida a um fluxo de uma mistura contendo 5% NH3 em He (V/V) durante 30 min. Após esse período, a amostra ficou sob fluxo de He, na mesma temperatura durante 60 min para a remoção do excesso de NH3 adsorvido e, então, foi submetido a aquecimento até 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min-1), permanecendo nessa temperatura durante 30 min.

As análises de TPR-H2 foram realizadas no mesmo aparato utilizado para as análises de TPD-NH3 utilizando uma vazão de 50 mL min-1 de uma mistura contendo 10% de H2 em N2 (V/V). O consumo do agente redutor foi acompanhado entre 50 e 1000 °C utilizando-se um TCD. Prévio a cada análise, os catalisadores foram tratados a 200 °C sob fluxo de nitrogênio (20 mL min-1) por 0,5 h.

As medidas de DRS UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro modelo Evolution 300 da marca Thermo Fisher Scientific contendo o acessório de refletância difusa da marca Harrick acoplado. Os dados foram coletados no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 800 nm, sendo que os espectros de refletância foram convertidos com a função de Kubelka-Munk.

*Avaliação dos catalisadores*

O desempenho dos catalisadores na SCO-NH3 foi avaliado entre 150 e 500 °C sob razão molar O2/NH3 igual a 5. Para isso foi utilizado um reator tubular de leito fixo contendo 100 mg de catalisador misturados com 100 mg de carbeto de silício. O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo (50 mL min-1) contendo 5.000 ppm de NH3, 25.000 ppm de O2, com balanço em He (V/V) a uma velocidade espacial, considerando o fluxo gasoso total (GHSV), igual a 75.000 h-1. Os gases N2O, CO2, NH3, O2, N2 e CO foram analisados em um cromatógrafo a gás (PERKIN ELMER GC-680) customizado e equipado com dois detectores de condutividade térmica.

A conversão de NH3 total (χNH3), de NH3 a N2 (χNH3 a N2) e a seletividade à formação de N2 (SN2) foram calculadas, respectivamente, de acordo com as eq. 5 a 7:

 (5)

 (6)

 (7)

Em que: [NH3]i é a concentração de NH3 na entrada do reator; [NH3]f, [N2]f e [N2O]f são as concentrações de NH3, N2 e N2O na saída do reator e [NO/NO2]\* é a soma das concentrações de NO/NO2 obtidas por balanço molar.

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores*

Dados de DRX do suporte (Fig. 1) mostraram picos de difração em ângulos graus 2θ iguais a 37,6°; 45,6°e 66,9°, os quais são relacionados aos planos cristalinos (211), (220) e (224) ((ICSD 66559), confirmando a formação da γ-Al2O3 a partir da decomposição do hidróxido de alumínio a 550 °C. A fase γ-Al2O3 foi também alcançada quando da decomposição térmica de nitrato de alumínio em condições semelhantes às aplicadas neste estudo (9).

Além disso, não foram observados picos de difração característicos ao óxido de ferro nos catalisadores. Considerando os diferentes tipos de óxidos de ferro, há possibilidade da formação do Fe2O3, que apresenta difração em ângulos graus 2θ iguais a 10,8°, 28,0°, 39,0°, 42,0°, 49,0°, 59,0°, 64,0°, 69,0° e 76,0°, Fe3O4 que apresenta difração em ângulos 2θ iguais a 50,0°, 68,0° e 69,0° e FeO com picos característicos em ângulos 2θ iguais a 24,0°, 33,0°, 36,0°, 42,0°, 51,0°, 56,0°, 68,0° e 69,0° (10). Na condição de síntese utilizada no estudo seria esperado a formação da fase hematita (Fe2O3) sobre o suporte (11) e a ausência de picos relacionado a espécies Fe pode ser atribuída a sua alta dispersão sobre a superfície da γ-Al2O3 e a presença de espécies de óxido de ferro com tamanho de cristalito abaixo do limite de detecção do equipamento (10,12). É importante notar ainda que a inserção de ferro no suporte não alterou o padrão de difração da estrutura do suporte.



**Figura 1.** Difratogramas de raios X dos materiais estudados.

O tamanho de cristalito da γ-Al2O3 para o suporte e catalisadores foi calculado utilizando a equação de Scherrer usando o pico de difração referente ao plano cristalino (224), nota-se, para as três amostras, tamanho de 6 nm. Não foi possível calcular o tamanho do cristalito referente aos óxidos de Fe por conta de ausência de picos de difração característicos.

Os dados de adsorção-dessorção do suporte γ-Al2O3, são mostrados na Fig. 2A e indicam isoterma do tipo II conforme a classificação IUPAC (13), as quais caracterizam materiais não porosos ou que contenham macroporos. Em concordância com o resultado, verifica-se distribuição de diâmetro de poros bimodal no sólido, em uma faixa de 3-100 nm (não apresentado).



**Figura 2.** Isotermas de adsorção e dessorção para os materiais estudados.

De modo semelhante, as isotermas dos catalisadores Fe/γ-Al2O3 (Fig. 2B e 2C) são também correspondentes ao tipo II sendo verificado a ocorrência do fenômeno de histerese do tipo H3, indicando porosidade interpartículas. No caso dos catalisadores com teores mássicos de Fe iguais 5 e 10%, a distribuição de diâmetro de poros é unimodal, sendo que se observa também queda no Dp e na SBET com o aumento do teor de ferro nos catalisadores (Tabela 1). Dessa forma, infere-se que a introdução do metal na γ-Al2O3 levou ao preenchimento parcial dos poros(14).

A análise TPD-NH3 é importante para estimar a afinidade da superfície do catalisador com a molécula, uma vez que a adsorção de NH3 é uma etapa crucial no mecanismo da reação SCO (15). No que concerne aos termogramas de dessorção de amônia, esses podem ser divididos em regiões de temperatura que descrevem a força dos sítios ácidos de materiais sólidos. A presença de sítios fracos ocorre entre 25-200 °C, sítios moderados entre 200-400 °C e sítios fortes acima de 400 °C (16). Abaixo de 200 °C ocorre a fisissorção de NH3 (17), logo, conforme mostrado na Fig. 3, neste estudo a dessorção de NH3 começou a ser analisada a partir de 200 °C.

**Tabela 1.** Propriedades texturais e afinidade com NH3 dos sólidos preparados.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostras** | **SBET (m2 g-1)** | **Dpa (nm)** | **NH3 dessorvidab (μmol g-1­)** | **Grau de reduçãoc (%)** |
| γ-Al2O3 | 259,3 | 3/34 | 3846 | --- |
| 5Fe/γ-Al2O3 | 163,1 | 19 | 2809 | 69,4 |
| 10Fe/γ-Al2O3 | 135,7 | 5 | 2523 | 59,6 |
| **a** Determinado pelo método BJH**b** Determinado por TPD-NH3c Determinado por TPR-H2 considerando a redução de Fe2O3 |

Observa-se da Fig. 3 que a introdução de espécies de Fe levou à queda na dessorção de NH3 em toda a faixa de temperatura analisada. Conforme pode ser visto na Tabela 1, houve redução de cerca de 30% na quantidade de amônia dessorvida para os catalisadores em relação à γ -Al2O3, deste modo, houve dimuição na acidez superficial. Contudo, o perfil de TPD-NH3 considerando os sítios moderados e fortes se manteve semelhante para o suporte e catalisadores, sugerindo que a inserção do metal não alterou a natureza dos sítios ácidos.

(18)

**Figura 3.** Termogramas de dessorção de NH3 para os materiais estudados.

A partir dos termogramas de redução, apresentados na Fig. 4, verifica se a redução da hematita em duas etapas: Fe2O3 a Fe3O4 e Fe3O4 primordialmente a FeO. Além disso, verifica-se que o sinal relacionado ao consumo de hidrogênio, em cerca de 1000 °C não retorna à linha de base. Este comportamento indica que a redução do óxido de ferro não foi completa.

A partir do perfil de TPR-H2 dos catalisadores, sugere-se que há forte interação entre o FeO formado durante o processo de redução e o suporte; o que leva ao deslocamento da redução do FeO para temperaturas superiores e, por consequência, à supressão da redução a Fe0 nas condições operacionais aplicadas (18). Tal comportamento é ratificado observando o grau de redução do óxido de ferro nos catalisadores. Para os dois catalisadores o grau de redução esteve abaixo de 100%, sendo que o aumento do teor metálico, levou à queda no grau de redução, sugerindo o aumento da interação FeO e o suporte na amostra 10Fe/γ-Al2O3 (19,20). Comportamento semelhante foi observado também para o óxido de ferro suportado em óxido de titânio (21).



**Figura 4.** Dados de TPR-H2 para os catalisadores Fe/γ-Al2O3.

Os espectros de refletância difusa na região do ultravioleta e visível dos materiais sob estudo são mostrados na Fig. 5.



**Figura 5.** Espectros DRS UV-Vis para os materiais estudados.

Conforme já esperado, não foi verificado nenhuma banda de absorção para o suporte (22). Nos catalisadores são observadas bandas de absorção centradas em 210 e 270 nm e um ombro localizado próximo a 500 nm. A banda de absorção em 210 nm não é relacionada a nenhuma transferência de carga relacionada a espécies de óxido de ferro, sendo um indício de instabilidade do equipamento. Concordando com os resultados discutidos para a análise de TPR-H2, a absorção centrada em 270 nm se refere à transferência de carga entre o oxigênio e os íons Fe3+ isolados em simetria octaédrica, e o ombro próximo a 500 nm é relacionado à transição eletrônica d-d de íons Fe3+ presentes em partículas de Fe2O3 (23).

*Avaliação dos catalisadores*

A Fig. 6 mostra a conversão de NH3 total, conversão de NH3 a N2 e a seletividade a formação de N2 para o suporte γ-Al2O3 e os catalisadores Fe/γ-Al2O3 em função da temperatura de reação. Em relação à γ-Al2O3, a conversão de NH3 total se inicia em 300 °C, alcançando cerca de 12% a 450 ºC, que posteriormente decresce. A conversão de NH3 sobre o suporte está relacionada à presença de sítios ácidos, conforme verificado por TPD-NH3 (19).

Sobre os catalisadores, a 350 °C a conversão de NH3 total é de 12%, sendo importante notar que a conversão de NH3 total sobre os catalisadores é muito próxima até 400 °C. No entanto, a 450 e a 500 °C, a conversão de NH3 total para a amostra 10Fe/γ-Al2O3 passa a ser maior que aquela apresentada para o material contendo menor teor de Fe. No caso da conversão de NH3 a N2, o perfil de conversão em função da temperatura é próximo em toda a faixa de temperatura estudada.

Conforme já apontado, a acidez da superfície é um parâmetro que pode influenciar a reação por conta da afinidade da superfície com a amônia, porém se verificou por TPD-NH3 que a acidez da superfície é menor nos catalisadores. Assim, os resultados catalíticos indicam que a atividade na SCO-NH3 está mais relacionada a presença dos óxidos metálicos do que da acidez superficial, uma vez que a inserção da espécie Fe contribui consideravelmente para a SCO-NH3.

Em termos de seletividade, verifica-se da Fig. 3C, para 300 e 350 °C, valores iguais ou próximos a 100% nos três materiais avaliados. Esse resultado significa que toda amônia é convertida a N2, porém deve-se notar que sob estas condições, a conversão de NH3 é baixa (Fig. 6A e 6B). Avaliando os catalisadores, a seletividade para o catalisador 5Fe/γ-Al2O3 semanteve acima de 96% a partir de 400 °C. No entanto, para o catalisador contendo o maior teor de Fe nota-se queda considerável da seletividade à N2 a partir de 400 °C, o que indica que a partir desta temperatura há maior liberação de NOx. Em adição, é sabido que os NOx podem reagir com NH3 e O2 formando N2 e H2O, a exemplo da reação conhecida como redução catalítica seletiva de NH3 (SCR), conforme representado pela eq. 8. Assim, sugere-se que o NO é um intermediário na oxidação seletiva de amônia (24).

## 4NO + 4NH3 + O2  → 4N2 + 6H2O (8)

Assim, considerando o objetivo principal deste estudo, o catalisador 5Fe/γ-Al2O3 é o melhor para ser aplicado na SCO-NH3 em temperaturas entre 400 e 500 °C, uma vez que se alcança boa conversão de NH3 e alta seletividade à formação de N2.







**Figura 6.** Conversão de NH3 total (A) e de NH3 a N2 (B). Seletividade NH3 a N2 (C).

## Conclusões

Os catalisadores Fe/γ-Al2O3 foram ativos na SCO-NH3 e os dados demonstram, conforme já esperado, que a inserção do Fe promove aumento considerável tanto de conversão quanto de seletividade a N2, se comparado ao suporte puro. No entanto, o aumento no teor de Fe nos catalisadores não contribuiu para o aumento considerável na conversão de NH3 e levou a queda da seletividade à formação de N2. Dessa forma, o catalisador 5Fe/γ-Al2O3 é o melhor para ser aplicado na SCO-NH3 devido, principalmente, a sua alta seletividade à formação de N2.

A síntese de γ-Al2O3 por meio da decomposição do hidróxido de alumínio foi eficiente, sendo que as características cristalinas foram mantidas nos catalisadores. No entanto a dessorção de NH3 nos catalisadores foi inferior àquela observada para o suporte. Verifica-se também que a inserção de espécies de óxido de ferro sobre a γ-Al2O3 não modifica a natureza dos sítios ácidos. A inserção de Fe no suporte leva também à queda do Dp e consequentemente da SBET, devido ao preenchimento parcial dos poros.

A formação de hematita nos catalisadores foi constatada por TPR-H2 e DRS UV-vis. Além disso, os dados de TPR-H2 evidenciaram a interação entre espécies de óxido de ferro e a γ-Al2O3, pois a redução do FeO para Fe0 foi suprimida no intervalo de temperatura analisado.

## Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem ao PIBIC-UFLA pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada - Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos pela colaboração nas análises de caracterização e avaliação dos catalisadores.

## Referências

1. C. Cho;, Y. Jung; Y. Shin; Y. Pyo; J. Jang; Y. Woo. *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 15816–15823.
2. Y. Zhou; S. Rong; H. Xie; Y. Feng; D. Ding; W. He, *J. Environ. Chem. Eng.* **2023,** 11, 109480.
3. J.H. Shin; G.J. Kim; S.C.Hong, *Appl. Surf. Sci.* **2020,** 506, 144906.
4. Y. Pan; S. Tian; D. Liu; Y. Fang; X. Zhu; Q. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50, 8049–8056.
5. M. Lin; B. An; T. Takei; T. Shishido; T. Ishida; M. Haruta, *J. Catal.* **2020,** 389, 366–374.
6. P.S. Dhillon; M.P. Harold; D. Wang; A. Kumar; S.Y. Joshi, *Catal. Today*. **2021** *360*, 426–34.
7. J. Gong; R.A. Ojifinni; T.S. Kim; J. M. White; B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9012–9013.
8. M. Jabłońska; A.M. Robles, *Materials.* **2022**, *15*, 4770.
9. K.N. Papageridis; N.D. Charisiou; S.L. Douvartzides; V. Sebastian; S.J. Hinder; M.A. Baker, *Fuel Proces. Techn*. **2020**, 209.
10. C.G. Bathomarco; K.N. Franke; A.P. Ferreira, *Catal. Today.* **2020**, *344*, 176–189.
11. V.I. Alexiadis; N. Boukos; X.E.Verykios, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *128*, 96–108.
12. M.A. Goula; N.D. Charisiou; K.N. Papageridis; A. Delimitis; E. Pachatouridou; E.F. Iliopoulou, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2015**, *40*, 9183–9200.
13. M. Thommes; K. Kaneko; A.V. Neimark; J.P. Olivier; F. Rodriguez-Reinoso; J. Rouquerol, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
14. L.I. Ali; S.A. El-Molla; N.H. Amin; A.A. Ebrahim, H.R. Mahmoud, *Arabian J. Chem.* **2016**, *9*, 1242-1251.
15. C. Chen; Y. Cao; S. Liu; W. Jia, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *507*, 145153.
16. P. Berteau; B. Delmon, *Catal. Today.* **1989**, *5*, 121-137.
17. N. Fang; J. Guo; S. Shu; H. Luo; Y. Chu; J. Li, *Chem. Eng. J*. **2017**, *325*, 114–123.
18. A. Kock, *J Catal*. **1985**, *96*, 261–75.
19. P. Li; R. Zhang; N. Liu; S. Royer, *Appl. Catal. B.* **2017**, *203*, 174–188.
20. H. J. Wan, B.S. Wu; C.H. Zhang; H.W. Xiang; Y.W. Li, B.F. Xu, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1538–1545.
21. C.A. Sierra-Pereira; E.A. Urquieta-González, *Fuel*. **2014,** *118*, 137–147.
22. G. Garbarino; S. Campodonico; A. R. Perez; M.M. Carnasciali; P. Riani; E. Finocchio, *Appl. Catal. A. Gen*. **2013**, *452*, 163–173.
23. F. Meng; P. Zhong; Z. Li; X. Cui; H. Zheng, *J Chem.* **2014**; *2014*, 1-7.
24. Z. Qu; H. Wang; S. Wang; H. Cheng; Y. Qin; Z. Wang, *Appl. Surf Sci*. **2014**, 316, 373–379.