

# Efecto sinérgico del Cu-Zn en óxidos mixtos derivados de hidróxidos dobles laminares para la valorización catalítica de glicerol a carbonato de glicerol

## Synergistic effect of Cu-Zn in mixed oxides derived from layered double hydroxides for the catalytic valorization of glycerol to glycerol carbonate

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

### Doctorando:

**Dalma Argüello**

Centro de Investigación y Tecnología Química, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.  
darguello@frc.utn.edu.ar

### Directora:

**Mónica Crivello**

### Codirectora:

**Nancy Bálsamo**

### Resumen

Debido al interés en transformar el excedente de glicerol generado en la producción del biodiesel, en productos químicos valiosos, como el carbonato de glicerol, se estudió la transesterificación catalítica de glicerol con dimetilcarbonato para sintetizar carbonato de glicerol. Como catalizadores se emplearon óxidos mixtos de Cu-Zn-Mg-Al con variación de Cu-Zn. Estos materiales se obtuvieron por calcinación de sus precursores, los hidróxidos dobles laminares, sintetizados previamente por co-precipitación y se caracterizaron fisicoquímicamente por DRX, MP-AES, sorción de N<sub>2</sub>, SEM-EDS y DTP-CO<sub>2</sub>. El mejor rendimiento a carbonato de glicerol se obtuvo con el catalizador con mayor contenido de Zn, resultado tomado como antecedente para modificar parámetros y encontrar las condiciones óptimas de reacción. El mayor rendimiento (82%) se obtuvo a 85 °C, 270 min, relación molar DMC/glicerol=2, ausencia de disolvente y 7,5 % en peso de catalizador; resultados atribuidos al efecto sinérgico del Cu-Zn que promovieron una adecuada basicidad y propiedades texturales.

Palabras clave: Hidróxidos dobles laminares, Óxidos mixtos, Glicerol, Carbonato de glicerol.

### Abstract

Due to the interest in transforming the surplus glycerol generated in biodiesel production into valuable chemical products, such as glycerol carbonate, the catalytic transesterification of glycerol with dimethyl carbonate was studied to synthesize glycerol carbonate. Cu-Zn-Mg-Al mixed oxides with a variation of Cu-Zn were used as catalysts. These materials were obtained by calcination of their precursors, the layered double hydroxides, previously synthesized by co-precipitation, and were characterized physicochemically by XRD, MP-AES, N<sub>2</sub> sorption, SEM-EDS and DTP-CO<sub>2</sub>. The best yield of glycerol carbonate was obtained with the catalyst with the highest Zn content, a result taken as background to modify parameters and find the optimal reaction conditions. The highest yield (82%) was obtained at 85 °C, 270 min, molar ratio DMC/glycerol=2, solvent-free and 7.5% by weight of catalyst; results attributed to the synergistic effect of Cu-Zn that promoted adequate basicity and textural properties.

Keywords: Layered double hydroxides, Mixed oxides, Glycerol, Glycerol carbonate.

## Introducción

El biodiesel, un combustible renovable y de menor impacto ambiental, genera en su elaboración un gran excedente de glicerol como subproducto principal. El aumento de la demanda de este biocombustible continuará suministrando glicerol en abundancia. Con el fin de evitar su acumulación como residuo e impulsar la economía de la industria del biodiesel, se investigó la conversión catalítica del glicerol hacia productos de mayor valor agregado, tales como monoglicéridos, acroleína, ácido glicérico y carbonato de glicerol (CG), entre otros (Bálsamo y col., 2019; Mazarío y col., 2020). El CG es uno de los derivados más atractivos debido a su baja toxicidad, biodegradabilidad y alta polaridad con diversas aplicaciones como monómero de polímeros, co-solvente en baterías de ion-litio, etc. (Sonnati y col., 2013). Se ha reportado la síntesis de CG a partir de glicerol y urea con liberación de gas  $\text{NH}_3$  empleando altas temperaturas o utilizando catalizadores tipo hidrotalcita (Marimuthu y col., 2018; Wang y col., 2018). Sin embargo, el uso de urea requiere trabajar a presión reducida para separar el  $\text{NH}_3$ . Otro método utilizado para obtener el CG es la transesterificación entre glicerol y fosgeno, compuesto tóxico. En contraposición, la alternativa más prometedora es la transesterificación entre el glicerol y alquil carbonatos, debido a que las condiciones del proceso son ambientalmente compatibles (Climent y col., 2010). Entre los materiales viables para ser utilizados como catalizadores heterogéneos básicos, se encuentran los óxidos metálicos mixtos (OMM) obtenidos por descomposición térmica de sus precursores, los hidróxidos dobles laminares (HDL). Los HDL son un tipo de nanoarcillas aniónicas de estructura laminar, cuando su composición es de Mg y Al, se denominan hidrotalcitas. Su fórmula general es:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ , y por sustitución isomórfica parte de los cationes divalentes ( $M^{2+}$ ) se pueden reemplazar por cationes trivalentes ( $M^{3+}$ ), dando capas cargadas positivamente. También se pueden utilizar metales mono- y tetravalentes.  $A^{n-}$  representa el anión compensador de cargas, generalmente carbonato, que junto con  $m$  moléculas de agua se ubican en el espacio interlamilar;  $x$  puede variar entre 0,17 y 0,33, dependiendo de la combinación de metales di y trivalentes (Climent y col., 2010). La composición y naturaleza de los aniones y cationes influyen en las propiedades de los HDL. Por consiguiente, el comportamiento catalítico de los OMM se puede optimizar, tanto en su actividad como en la selectividad, modificando la composición catiónica al incorporar un tercer y cuarto metal en sus precursores. Los OMM alcanzan una composición homogénea a escala molecular y muestran un comportamiento particular comparado con los óxidos metálicos puros, debido a la combinación de distintas fases en la red molecular, alta área superficial, estabilidad térmica y dispersión homogénea de la fase activa. De allí la importancia de diseñar un material cuya composición y propiedades fisicoquímicas favorezcan su uso como catalizadores en esta reacción de transesterificación. En este trabajo se sintetizaron óxidos mixtos de Mg, Cu, Zn y Al, se investigó el efecto de distintos contenidos de Zn en presencia del Cu y se evaluó su actividad catalítica en la transesterificación del glicerol con dimetilcarbonato (DMC) para producir CG. El DMC es un sustituto de los reactivos tóxicos convencionales, como el fosgeno, posee baja toxicidad, volatilidad media y alta polaridad.

## Experimental

### Síntesis de los catalizadores y técnicas de caracterización

Los HDL fueron sintetizados por el método de coprecipitación con la incorporación de un 15, 20 o 25 % atómico de Zn con respecto a los metales divalentes, y un contenido constante de Cu de 15 % atómico (Bálsamo y col., 2019; Rizescu y col., 2020). La relación molar de metales M/Al (donde  $M = \text{Cu} + \text{Zn} + \text{Mg}$ ) fue constante e igual a 3/1. Los precursores fueron calcinados a 450 °C por 9 h para obtener sus respectivos OMM. Los materiales se designaron como HDL- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y$  y OMM- $\text{Cu}_x\text{Zn}_y$ , donde  $x = 0\%$  o 15 % e  $y = 0, 15, 20$  o 25 %. A modo comparativo, se sintetizó el material sólo con Mg y Al (hidrotalcita) sin la incorporación de metales de transición. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina y la presencia de fases en un difractómetro X'Pert Pro-PANalytical equipado con radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Se recogieron difractogramas en un rango de  $2\theta$  de 4 a 70° con un paso de 0,03 y 4,5 s/paso. El análisis elemental se llevó a cabo mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES) en un equipo Agilent 4200 (Agilent, USA) luego de disolver las muestras con digestión ácida, según el método US EPA 3052A. El área superficial y características de los poros de los materiales calcinados se determinaron mediante análisis de sorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C empleando un equipo ASAP 2020 Plus 2.0 (Micromeritics, USA). Se aplicó la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular el área superficial. Las mediciones del tamaño y el volumen de los poros se obtuvieron a partir del análisis de las isotermas de desorción mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Las morfologías y la composición química superficial de los catalizadores se observaron mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución acoplado a espectroscopía de rayos-X dispersiva en energía (SEM-EDS) en un equipo Sigma-ZEISS. Por desorción a temperatura programada con

molécula sonda de CO<sub>2</sub> (DTP) se determinó la basicidad de la superficie de los OMM en un equipo Chemisorb 2720 (Micromeritics, USA).

## Reacción catalítica

La síntesis de CG por transesterificación de glicerol (Gly) y dimetilcarbonato (DMC) se estudió bajo las siguientes condiciones de reacción: ausencia de disolvente, 70 °C, relación DMC:Gly = 2:1 y 7,5 % en peso de catalizador con respecto al glicerol durante 90 min (Fig. 1) (Marimuthu y col., 2018). El catalizador con el mejor rendimiento se empleó para investigar distintas condiciones de reacción. Finalizado el tiempo de reacción, el catalizador se separó por centrifugación y se filtró el medio de reacción. Mediante cromatografía gaseosa se analizó el medio de reacción empleando un cromatógrafo Agilent Technologies 7820A equipado con una columna capilar HP-20M (25 m x 0,20 mm x 0,20 μm) y un detector FID. Para los cálculos de conversión, rendimiento y selectividad se usó el método de normalización de área empleando factores de respuesta calculados a partir del uso de ciclohexanol como estándar interno.

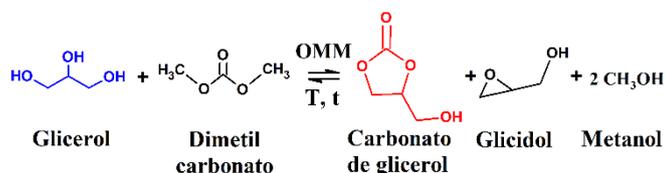


Figura 1: Representación esquemática de la reacción de transesterificación

## Resultados

Los resultados de MP-AES y EDS se resumen en la Tabla 1. El contenido de los metales de transición fue similar a los valores teóricos, tanto en el bulk (MP-AES) como en la superficie de los OMM (EDS). El Al superficial disminuyó al aumentar el contenido de Zn. En los difractogramas de los HDL (Fig. 2a) se observaron los picos de difracción característicos de estos materiales, lo cual confirmó la formación de la estructura deseada (Marimuthu y col., 2018). El tratamiento térmico de los precursores a 450 °C destruyó la estructura laminar dando lugar a los OMM (Fig. 2b). Los mismos exhibieron picos a 2θ = 37°, 43° y 62° correspondientes a la fase periclusa del MgO de baja cristalinidad (JCPDS 00-001-1235) la cual se solapa con las fases de: CuO (JCPDS 00-002-1041) y ZnO (JCPDS 00-001-1136) (Fu y col., 2021). La fase del ZnO fue más evidente al aumentar el contenido de Zn.

OMM	Análisis	Cu (% at.)	Zn (% at.)	Mg (% at.)	M/Al
MgAl	MP-AES	-	-	100	3,0
	EDS	-	-	100	3,2
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>0</sub>	MP-AES	15	-	85	3,0
	EDS	14	-	86	3,7
Cu <sub>0</sub> Zn <sub>15</sub>	MP-AES	-	14	86	3,0
	EDS	-	13	87	2,7
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>15</sub>	MP-AES	16	18	67	3,1
	EDS	18	16	66	3,4
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>20</sub>	MP-AES	16	24	60	3,0
	EDS	17	21	62	3,5
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>25</sub>	MP-AES	15	30	55	3,1
	EDS	17	25	58	3,6

Tabla 1: Composición metálica de los OMM

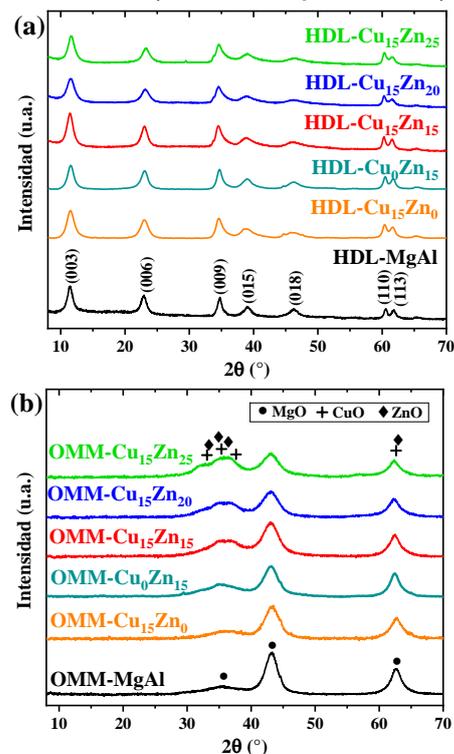


Figura 2: DRX de (a) HDL y (b) OMM

Las propiedades texturales de los OMM se determinaron mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Fig. 3a), y los resultados se presentan en la Tabla 2. Como es de esperarse, los OMM exhibieron una mayor área superficial que sus precursores debido a la liberación de los aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, como CO<sub>2</sub>, durante la calcinación. El área superficial de los OMM-Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub> es ligeramente menor al valor del OMM-MgAl. Según la clasificación de la IUPAC, todos los OMM exhibieron isotermas tipo IV con ciclos de histéresis H3 lo que indicó la presencia de mesoporos y se confirmó por la distribución del tamaño de poros (Fig. 3b) (Marimuthu y col., 2018; Rizescu y col., 2020). Los ciclos de histéresis

indicaron que los poros tienen forma de rendija o hendidura formados por el colapso de las capas en la calcinación. Los OMM-Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub> presentaron un mayor volumen de poro con respecto a los OMM que contienen un único metal de transición. Cabe destacar que el OMM-Cu<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub> presentó el mayor diámetro de poro.

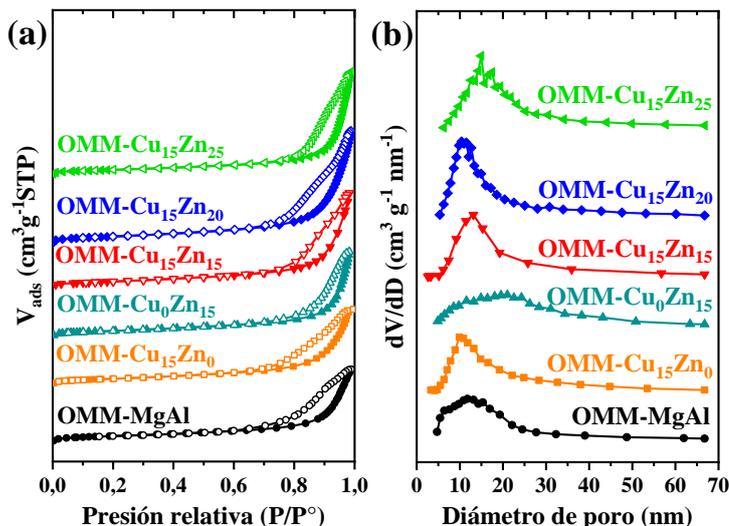


Figura 3: (a) Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y (b) distribución del tamaño de poros

Material	Área sup. (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		OMM	
	HDL	OMM	D (nm) <sup>a</sup>	V (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
MgAl	110	253	14,0	0,80
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>0</sub>	120	248	13,6	0,81
Cu <sub>0</sub> Zn <sub>15</sub>	118	241	17,5	0,93
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>15</sub>	145	218	16,7	1,03
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>20</sub>	162	239	16,6	1,22
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>25</sub>	132	201	19,9	1,11

Tabla 2: Propiedades texturales de los materiales

<sup>a</sup> Diámetro de poro

<sup>b</sup> Volumen de poro

La Fig. 4 muestra que los OMM presentaron una morfología con la estructura típica, tipo “rosetas”. No se observaron cambios notables o aglomeración con los distintos contenidos de Zn. El OMM-Cu<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub> (Fig. 4c) mostró unos agregados tipo “rosetas” más grandes. Las morfologías superficiales coincidieron con el análisis obtenido por las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Marimuthu y col., 2018).

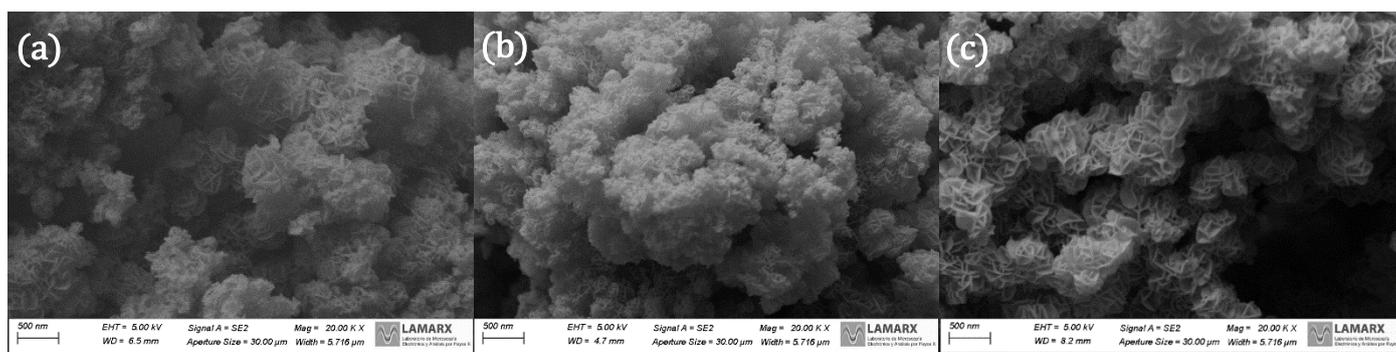


Figura 4: Micrografías SEM de: (a) Cu<sub>15</sub>Zn<sub>15</sub>, (b) Cu<sub>15</sub>Zn<sub>20</sub> y (c) Cu<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub>

Se llevó a cabo desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada para obtener la concentración y fortaleza de los sitios básicos presentes en la superficie de los catalizadores (Tabla 3). La basicidad del catalizador juega un rol clave en la transesterificación entre el glicerol y el DMC, ya que una adecuada fuerza de los sitios básicos es fundamental para extraer el protón del grupo hidroxilo primario del glicerol y mejorar la nucleofilicidad de esta molécula. Los perfiles de desorción fueron deconvolucionados y se distinguieron tres regiones principales de 50-300 °C, de 300-500 °C y de 500-950 °C, asociadas a los sitios básicos débiles, moderados y fuertes, respectivamente (Fig. 5). Los sitios básicos débiles corresponden a grupos OH<sup>-</sup> de superficie, los moderados pueden atribuirse a los pares ácido-base de M<sup>x+</sup>-O<sup>2-</sup> y los fuertes se asocian a los aniones O<sup>2-</sup> aislados de baja coordinación (Shi y col., 2020). La presencia del Zn en el OMM-Cu<sub>0</sub>Zn<sub>15</sub> produjo una disminución del porcentaje de sitios básicos medios y un aumento del porcentaje de sitios básicos fuertes, con respecto al OMM-Cu<sub>15</sub>Zn<sub>0</sub>. Este mismo comportamiento se observó al aumentar el contenido de Zn en los OMM-Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>.

OMM	Sitios básicos (% área)		
	Débiles	Moderados	Fuertes
MgAl	44	28	28
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>0</sub>	41	31	28
Cu <sub>0</sub> Zn <sub>15</sub>	40	27	33
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>15</sub>	44	34	23
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>20</sub>	29	33	38
Cu <sub>15</sub> Zn <sub>25</sub>	34	24	42

Tabla 3: Propiedades básicas de los OMM

El rendimiento catalítico de los OMM se examinó a una temperatura de reacción de 70 °C y los resultados se muestran en la Fig. 6a. No hubo conversión en ausencia de catalizador. Todos los catalizadores OMM exhibieron 100 % de selectividad a CG. Se obtuvieron rendimientos similares para los OMM-MgAl, Cu<sub>0</sub>Zn<sub>15</sub> y Cu<sub>15</sub>Zn<sub>0</sub>, mientras que al incorporar dos metales de transición (Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>) y al aumentar el contenido de Zn se produjo un incremento en los rendimientos a CG, lo cual destaca el efecto sinérgico del Cu-Zn. El mayor rendimiento se obtuvo con el OMM-Cu<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub>, material que presentó el mayor porcentaje de sitios básicos fuertes y diámetro de poro, según los análisis de basicidad y sortimetría, respectivamente. Dado el mayor rendimiento con el OMM-Cu<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub>, se procedió a buscar las condiciones óptimas de reacción. Se varió la temperatura de reacción de 60 a 90°C (Fig. 6b). La conversión de glicerol cae a 60 °C, pero se mantiene la selectividad (100 %). Al aumentar la temperatura, se favoreció el progreso de la reacción, ya que mejora la conversión y se logró un máximo de 78 % a los 90 °C. Sin embargo, a 90 °C se produjo una mayor disminución de la selectividad a CG debido a la formación de glicidol (GD) como resultado de la descarboxilación del CG a alta temperatura (Wang y col., 2018). Debido a esto, se elige la temperatura de 85 °C con un rendimiento de 60 % a CG. El efecto de la carga de catalizador se estudió en el rango de 1,5 a 9,5 % en peso con respecto al glicerol (Fig. 6c). La conversión de Gly mejoró al incrementar la carga de catalizador, obteniéndose los mejores resultados con una carga de 7,5 % en peso. Una ligera disminución en la conversión y el rendimiento a CG se observó con una carga más elevada, que podría atribuirse a la aglomeración del catalizador lo cual generaría el bloqueo de los sitios activos, restringiendo la interacción del catalizador con las moléculas de glicerol (Kondawar y col., 2017).

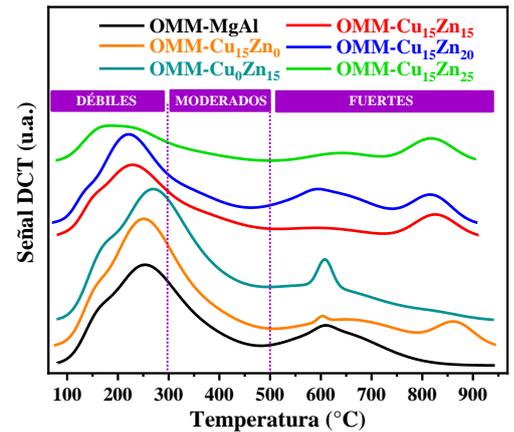


Figura 5: DTP de CO<sub>2</sub> de los OMM

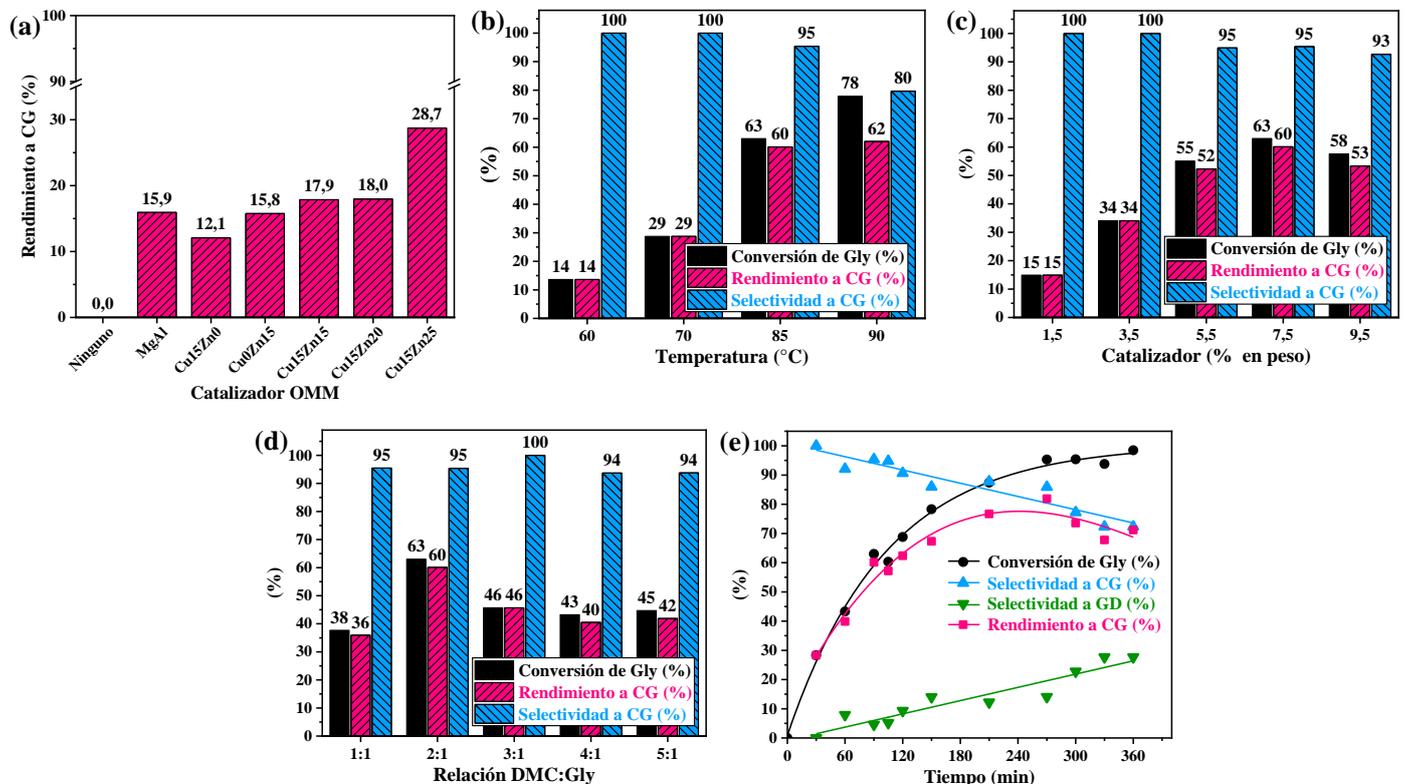


Figura 6: (a) Actividad catalítica de los catalizadores. Condiciones de reacción: 12 mmol de Gly, 70 °C, 90 min, 7,5 % en peso de catalizador, DMC:Gly=2:1. Variaciones de las condiciones de reacción del OMM-Cu<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub>: (b) Efecto de la temperatura. Condiciones de reacción: 12 mmol de Gly, 90 min, 7,5 % en peso de catalizador, DMC:Gly=2:1. (c) Influencia de la carga de catalizador. Condiciones de reacción: 12 mmol de Gly, 85 °C, 90 min, DMC:Gly=2:1. (d) Efecto de la relación molar DMC:Gly. Condiciones de reacción: 12 mmol de Gly, 85 °C, 90 min, 7,5 % en peso de catalizador. (e) Influencia del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: 12 mmol de Gly, 85 °C, 7,5 % en peso de catalizador, DMC:Gly=2:1

Dado que esta reacción de transesterificación es reversible, se requiere un exceso de DMC para desplazar el equilibrio hacia la formación de CG (Sonnati y col., 2013). Así, el máximo rendimiento a CG se obtuvo con una relación molar de DMC:Gly = 2:1 (Fig. 6d). Un aumento adicional en la relación molar produjo una disminución de la conversión que podría deberse a una limitación de la interacción del catalizador con el glicerol (Kondawar y col., 2017). El tiempo óptimo de reacción se alcanzó a los 270 min con una conversión de Gly del 95 % y un rendimiento a CG de 82 % (Fig. 6e). Sin embargo, la selectividad a CG decayó progresivamente debido a una continua formación de GD (Li y col., 2018).

## Conclusiones

Se sintetizaron OMM por el método de coprecipitación con una relación variable en el contenido de Cu y Zn que fueron altamente eficientes como catalizadores para la síntesis de CG en la transesterificación de glicerol con DMC. Según los resultados de las caracterizaciones los OMM presentaron una gran área superficial, diámetro de poro y basicidad superficial atribuido al efecto sinérgico del Cu-Zn, ya que aumentó el porcentaje de sitios básicos fuertes con el incremento del contenido de Zn en presencia del Cu. El rendimiento catalítico de los OMM dependió principalmente de una adecuada distribución de la basicidad. El OMM-Cu<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub> exhibió el rendimiento más elevado a CG que podría atribuirse al mayor porcentaje de sitios básicos fuertes. Las condiciones que produjeron la mayor actividad catalítica con el OMM-Cu<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub> fueron: relación molar de DMC:Gly = 2:1, carga de catalizador de 7,5 % en peso, temperatura y tiempo de reacción de 85 °C y 270 min, respectivamente, en ausencia de solvente. En conclusión, este trabajo contribuye considerablemente a la búsqueda de rutas verdes de menor impacto ambiental que transformen el glicerol en un producto químico de alto valor agregado.

## Referencias

- Bálsamo, N., Mendieta, S., Heredia, A., & Crivello, M. (2019). "Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product", *Molecular Catalysis*, November 2018, 0–1.
- Climent, M. J., Corma, A., De Frutos, P., Iborra, S., Noy, M., Velty, A., & Concepción, P. (2010). "Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs", *Journal of Catalysis*, 269(1), 140–149.
- Fu, X., Ren, X., Shen, J., Jiang, Y., Wang, Y., Orooji, Y., Xu, W., & Liang, J. (2021). "Synergistic catalytic hydrogenation of furfural to 1,2-pentanediol and 1,5-pentanediol with LDO derived from CuMgAl hydrotalcite", *Molecular Catalysis*, 499(July 2020), 111298.
- Kondawar, S. E., Patil, C. R., & Rode, C. V. (2017). "Tandem synthesis of glycidol via transesterification of glycerol with DMC over ba-mixed metal oxide catalysts", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(2), 1763–1774.
- Li, Y., Liu, J., & He, D. (2018). "Catalytic synthesis of glycerol carbonate from biomass-based glycerol and dimethyl carbonate over Li-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 564, 234–242.
- Marimuthu, M., Marimuthu, P., Ashok, A. K., Palanivelu, S., & Rajagopalan, V. (2018). "Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate", *Molecular Catalysis*, 460(September), 53–62.
- Mazarío, J., Concepción, P., Ventura, M., & Domine, M. E. (2020). "Continuous catalytic process for the selective dehydration of glycerol over Cu-based mixed oxide", *Journal of Catalysis*, 385, 160–175.
- Rizescu, C., Sun, C., Popescu, I., Urdă, A., Da Costa, P., & Marcu, I. C. (2020). "Hydrodeoxygenation of benzyl alcohol on transition-metal-containing mixed oxides catalysts derived from layered double hydroxide precursors", *Catalysis Today*, November 2019, 4–12.
- Shi, J., He, Y., Ma, K., Tang, S., Liu, C., Yue, H., & Liang, B. (2020). "Cu active sites confined in MgAl layered double hydroxide for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethanol", *Catalysis Today*, March, 0–1.
- Sonnati, M. O., Amigoni, S., Taffin De Givenchy, E. P., Darmanin, T., Choulet, O., & Guittard, F. (2013). "Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: Synthesis, reactivity, properties and applications", *Green Chemistry*, 15(2), 283–306.
- Wang, D., Zhang, X., Cong, X., Liu, S., & Zhou, D. (2018). "Influence of Zr on the performance of Mg-Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for the synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol", *Applied Catalysis A: General*, 555(January), 36–46.