

Efeito das razões Fe/K e Fe/Zr na hidrogenação de CO₂ a olefinas leves (C₂=-C₄=) utilizando catalisadores mássicos de Fe-Zr-K

Victor Terra Lima^{1*}, Éder Valdir de Oliveira¹, Rita Maria de Brito Alves¹, Martin Schmal¹

¹ Universidade de São Paulo (USP), Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Av. Prof. Luciano Gualberto, 380, tv 3, Butantan, CEP 05508-010 – São Paulo – SP – Brasil

*victorterra1992@usp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Catalisadores de Fe-Zr-K foram preparados pelo método hidrotérmico seguido por impregnação úmida incipiente para aplicação na hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂) para produção de olefinas leves. Após a redução, as amostras apresentaram alta atividade, com valores de conversão de CO₂ acima de 48%. Foi observado que baixos valores da razão Fe/K e altos valores da razão Fe/Zr levam a uma maior adsorção de CO₂, devido ao aumento de basicidade ocasionado pela interação entre espécies de ferro, zircônia e potássio na superfície. Entretanto, o efeito da variação das razões Fe/K e Fe/Zr não demonstrou ser influente no desempenho dos catalisadores, com resultados muito próximos para conversão de CO₂ e seletividade aos hidrocarbonetos. O melhor resultado foi observado para o catalisador 10Fe-1Zr-5K, com conversão de CO₂ e seletividade a olefinas leves (C₂=-C₄=) próximos a 52% e 26%, respectivamente, sob condições de 360°C, 30 bar, razão de alimentação H₂/CO₂ igual a 4,0 e WHSV de 2200 mL_{g_{cat}}⁻¹h⁻¹. Sua baixa seletividade a CO (cerca de 7%) indica alta atividade na reação sequencial de Fischer-Tropch, entretanto uma alta seletividade a CH₄ (55%) também evidencia o favorecimento da reação de metanação e uma dificuldade do crescimento de cadeia.

Palavras-chave: Mitigação de CO₂, CO₂-Fischer-Tropch, Olefinas leves, Catalisadores a base de ferro

ABSTRACT – Fe-Zr-K catalysts were prepared by the hydrothermal method followed by incipient wet impregnation for application in the hydrogenation of carbon dioxide (CO₂) for the production of light olefins. After reduction, the samples showed high activity, with CO₂ conversion values above 48%. It was observed that low values of the Fe/K ratio and high values of the Fe/Zr ratio lead to a greater adsorption of CO₂, due to the increase in basicity caused by the interaction between iron, zirconia and potassium species on the surface. However, the effect of the variation of the Fe/K and Fe/Zr ratios did not show any influence on the performance of the catalysts, with very similar results for CO₂ conversion and selectivity to hydrocarbons. The best result was observed for the 10Fe-1Zr-5K catalyst, with CO₂ conversion and selectivity to light olefins (C₂=-C₄=) close to 52% and 26%, respectively, under conditions of 360°C, 30 bar, H₂/CO₂ feed ratio equal to 4.0 and WHSV of 2200 mL_{g_{cat}}⁻¹h⁻¹. Its low selectivity to CO (about 7%) indicates high activity in the Fischer-Tropch sequential reaction, however a high selectivity to CH₄ (55%) also evidences the favoring of the methanation reaction and a difficulty in chain growth.

Keywords: CO₂ mitigation, CO₂-Fischer-Tropch, Light olefins, Iron-based catalysts

Introdução

De acordo com os dados mais recentes da organização Carbon Monitor, somente nesse ano, até o presente momento, as emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) atingiram a marca de mais de 9,9 Gt de CO₂, e o volume ainda deverá aumentar nos próximos anos devido à contínua exploração em larga escala de combustíveis fósseis (principalmente petróleo e gás natural) [1]. A emissão maciça de CO₂ na atmosfera é responsável por uma série de problemas ambientais, incluindo o derretimento de geleiras, mudanças climáticas e a acidificação dos oceanos, que afetam os ecossistemas naturais, a agricultura e a sociedade como um todo. Portanto, reduzir seu conteúdo na atmosfera tornou-se uma tarefa urgente [2,3].

Como o CO₂ é uma fonte de carbono não tóxica, abundante e renovável, há um grande interesse no sequestro/reciclagem do CO₂ liberado por processos industriais e sua utilização como matéria-prima para a produção de combustíveis líquidos e produtos químicos de maior valor agregado (metanol, olefinas leves, α -olefinas lineares e compostos aromáticos). Atenuando dessa maneira os impactos do aquecimento global e ajudando a reduzir a dependência excessiva de combustíveis fósseis [3,4].

A conversão de CO₂ com hidrogênio (H₂) pode, idealmente, produzir olefinas leves, o que tem atraído muita atenção nos últimos anos e tem se apresentado como uma promissora e sustentável alternativa para a redução da emissão de CO₂ na atmosfera [3,4].

Olefinas leves (etileno, propileno e buteno) são matérias-primas essenciais na indústria química para a fabricação de uma ampla gama de produtos estratégicos com alta participação de mercado, como plásticos, polímeros, têxteis sintéticos e outros compostos de maior valor agregado. As olefinas já representam mais de 60% do consumo global de petroquímicos primários e espera-se que este consumo cresça e alcance a marca de 385 milhões de toneladas até 2030, um aumento de 42,6% em relação a 2018 [2,6-7].

Atualmente, os catalisadores usados para a hidrogenação de CO_2 à olefinas leves são os mesmos empregados na síntese de Fischer-Tropsch (FT). No entanto, esses catalisadores são limitados pela formação de baixa seletividade de olefinas leves, conforme distribuição de Anderson-Shulz-Flory (ASF) [6,8]. Portanto, são necessários novos promotores, suportes e catalisadores com propriedades específicas para melhorar atividade e a seletividade para olefinas leves na reação de hidrogenação do CO_2 .

Catalisadores baseados em ferro (Fe) e zircônio (Zr) vem sendo estudados para esse tipo de reação, pois quando partículas de Fe são utilizadas como sítios ativos elas podem inibir a atividade de metanação favorecendo a produção de hidrocarbonetos C_{2+} , enquanto Zr é utilizado devido à sua capacidade de melhorar a redutibilidade das partículas de Fe e a capacidade de adsorção-dessorção de CO_2 e H_2 no catalisador [9,10]. A presença de Zr, também, permite aumentar a dispersão das nanopartículas metálicas e a densidade de centros ativos, evitando a sinterização [9,10]. Além disso, o óxido de zircônio (ZrO_2) favorece as reações de oxidação de coque, devido ao seu potencial de armazenamento de oxigênio [9,10]. A presença de potássio (K), também, tem se demonstrado essencial, visto que há um aumento na adsorção de CO_2 e supressão na dissociação de H_2 [9,10], o que facilita a formação da ligação C-C e de diferentes carbetos de ferro e, consequentemente, aumenta a conversão de CO_2 e a seletividade para olefinas leves na reação hidrogenação de CO_2 [9,10].

Assim, neste trabalho serão desenvolvidos catalisadores a base de Fe, Zr e K como uma alternativa promissora para a reação de hidrogenação do CO_2 , com potencial de alta conversão de CO_2 e seletividade para olefinas leves.

Experimental

Síntese do catalisador

A amostra de Fe-Zr-K foi preparada pelo método de precipitação utilizando ureia como agente precipitador de acordo com o trabalho de Zhang et al. (2018) [11]. As razões molares de Fe/Zr utilizadas foram: 1:1, 5:1, 9:1 e 10:1. A razão molar de (Fe + Zr)/ureia foi de 1:6. As quantidades desejadas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,99%, Sigma-

Aldrich), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Sigma-Aldrich) e ureia foram misturadas em 100 mL de água deionizada sob agitação até a dissolução completa. A solução foi transferida para vaso de Teflon e a submetida a aquecimento de 180°C por 2 h. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado e secado a 80°C durante 12h. Uma solução aquosa de KOH foi preparada e adicionada quantidades específicas na amostra de Fe-Zr por impregnação incipiente de acordo com as razões Fe/K de 16:1, 10:1, 4:1 e 2:1. As amostras obtidas foram então secadas a 80°C durante a noite e calcinadas a 500°C por 3 h com uma vazão de ar sintético de 50 mL/min e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras obtidas foram denominadas 1Fe-1Zr-0,0625K, 1Fe-1Zr-0,25K, 5Fe-1Zr-0,5K, 9Fe-1Zr-0,5625K, 9Fe-1Zr-2,25K e 10Fe-1Zr-5K e a sua relação entre as razões Fe/Zr e Fe/K se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Catalisadores sintetizados.

Catalisador	Razão molar Fe/Zr	Razão molar Fe/K
1Fe-1Zr-0,0625K	1	16
1Fe-1Zr-0,25K	1	4
5Fe-1Zr-0,5K	5	10
9Fe-1Zr-0,5625K	9	16
9Fe-1Zr-2,25K	9	4
10Fe-1Zr-5K	10	2

Caracterizações

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador térmico DSC-TGA 2960 (Shimadzu®) para determinar a estabilidade térmica do catalisador e a decomposição do precursor residual. As medições foram realizadas aquecendo as amostras (2-9 mg) da temperatura ambiente até 1000°C sob um fluxo de ar sintético de 50 mL/min e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A técnica de difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro XRDynamic 500 (Anton Paar) para avaliar a fase cristalográfica dos catalisadores calcinados na faixa 2θ de 20 a 80° , utilizando uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154060 \text{ nm}$) (40 kV, 49 mA) com um passo de varredura de $0,005^\circ$ no modo contínuo. As composições de fase dos catalisadores foram identificadas comparando-se o padrão de difração com os arquivos de DRX de pó padrão da Crystallography Open Database (COD). O cálculo do diâmetro de cristalito foi realizado a partir da equação de Scherrer (Equação 1).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que d é o diâmetro de cristalito, k é a constante de Scherrer (considerada 0,89 para esse trabalho). λ é o comprimento de onda do raio-X, B é a largura a meia altura do pico mais intenso e θ é o ângulo de Bragg.

A redutibilidade dos catalisadores foi examinada por redução programada de temperatura de H_2 (TPR- H_2) utilizando um reator tubular de fluxo contínuo, conduzido em um analisador AutoChem II (Micromeritics Instrument Corp.). Para cada análise, 50-100 mg de catalisador foram colocados em um tubo de quartzo, passando um fluxo de 10% de H_2 em argônio (Ar) de 30 mL/min. A amostra de catalisador foi aquecida de 30 a 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O consumo de H_2 foi detectado em um detector de condutividade térmica (TCD).

Testes catalíticos

A hidrogenação de CO_2 a olefinas foi realizada em um reator de leito fixo de aço inoxidável, utilizando 1,5 g de catalisador. O catalisador foi reduzido por uma corrente de 55 mL/min de 30% de H_2 em nitrogênio (N_2) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir a temperatura na faixa de 450 °C, sendo então mantido constante por 3 h. Posteriormente, a amostra foi resfriada a 360°C, e introduziu-se uma mistura gasosa contendo CO_2 , H_2 e N_2 com vazões específicas de 10, 40 e 5 mL/min, respectivamente, em pressão de 30 bar.

O sistema compreende um reator de leito fixo de aço inoxidável com diâmetro interno de 9,1 mm acoplado a um forno de aquecimento. Além disso, a unidade catalítica é equipada com dois separadores: um separador de alta temperatura (170 °C) na saída do reator para condensação de compostos pesados (parafina) e um separador de baixa temperatura (~20 °C) para condensação de líquidos (hidrocarbonetos leves).

Os produtos foram analisados, utilizando um cromatógrafo modelo GC-2010 Plus (Shimadzu®) equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), numa coluna de separação Supelco® modelo Carboxen-1010 PLOT e Shimadzu Rtx-1.

Resultados e Discussões

Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a estabilidade das amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico. Conforme mostrado na Figura 1, os perfis das amostras preparadas apresentaram duas etapas

de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa ocorreu abaixo de 100°C, e a segunda etapa foi observada entre 200 e 400°C, atribuída à eliminação de moléculas de água adsorvidas e à decomposição de compostos de nitrato usados como precursores, respectivamente. As amostras com maior teor de K (1Fe-1Zr-0,25 K, 9Fe-1Zr-2,25 K e 10Fe-1Zr-5 K), indicaram uma etapa final de perda de massa a aproximadamente 650°C, atribuída à eliminação de KNO_3 , que possivelmente se formou durante a síntese devido à interação entre K^+ do KOH e NO_3^- dos precursores de Fe e Zr, levando à formação de K_2O .

Com base nesses resultados, foi selecionada uma temperatura de calcinação de 500°C, uma vez que a maior parte dos compostos de nitrato é eliminada. Com o aumento da temperatura de calcinação para 850°C, o KNO_3 transforma-se em K_2O , conforme relatado na literatura [5,12-15]. No entanto, a temperatura de calcinação foi mantida a 500°C para evitar a sinterização da fase ativa, e facilitar a redutibilidade das espécies de óxido de ferro.

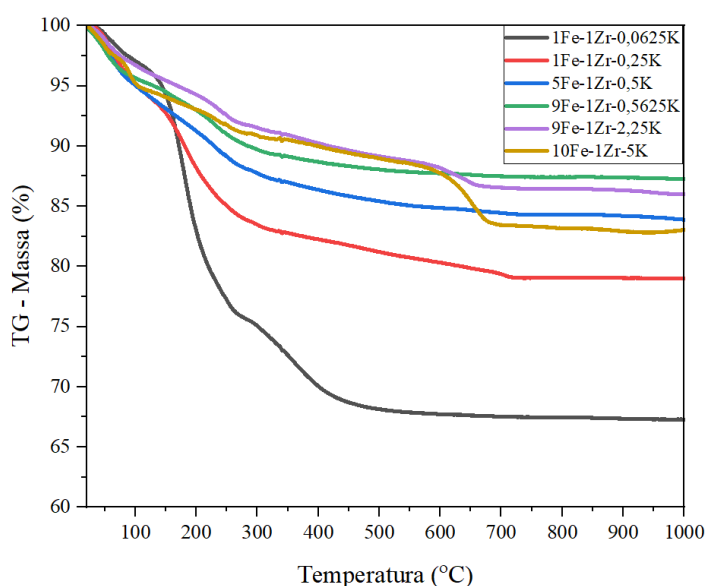


Figura 1. Análise ATG/DTA das amostras Fe-Zr-K antes da calcinação.

Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X das amostras são mostrados nas Figura 2. Os picos de difração característicos em 2θ de 24,1, 33,2, 35,5, 40,7, 49,4, 54,0, 62,3 e 64,0 foram atribuídos à fase α - Fe_2O_3 (COD 96-101-1241) e a 2θ igual 30,5, 50,9 e 60,6 atribuídos à fase cúbica de ZrO_2 (COD 96-152-5706). Não foram observados picos de difração para K_2O ou KNO_3 . Para maiores teores de Zr no material, a intensidade do pico α - Fe_2O_3 diminuía e do pico referente a ZrO_2 aumentava.

Os tamanhos médios dos cristais da fase α -Fe₂O₃ nas amostras são mostrados na Tabela 1. À medida que o teor de Zr aumenta, o tamanho dos cristais de α -Fe₂O₃ diminui. O teor de K não afetou o tamanho dos cristais de α -Fe₂O₃.

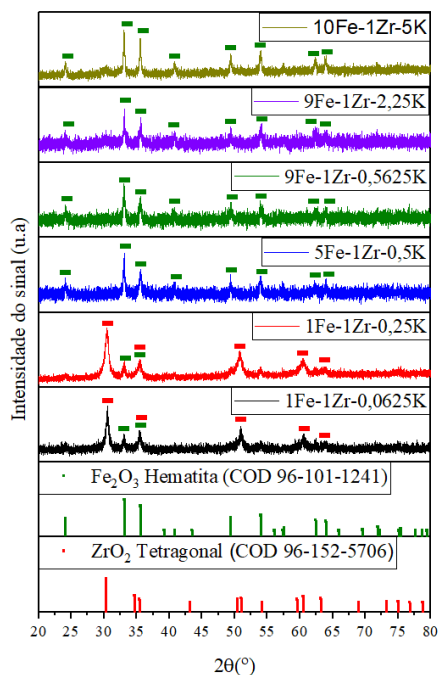


Figura 2. Análise de DRX das amostras Fe-Zr-K após a calcinação.

Tabela 2. Diâmetro do cristalito de Fe para os catalisadores Fe-Zr-K.

Catalisador	Diâmetro do cristalito (nm)
1Fe-1Zr-0,0625K	22
1Fe-1Zr-0,25K	21
5Fe-1Zr-0,5K	24
9Fe-1Zr-0,5625K	29
9Fe-1Zr-2,25K	33
10Fe-1Zr-5K	34

Redução a temperatura programada (TPR-H₂)

A Figura 3 mostra a redução das amostras em três etapas. Para todas as amostras, os picos de redução entre 295-445 °C e os de 530-575 °C foram atribuídos à redução inicial de α -Fe₂O₃ para Fe₃O₄ e, em seguida, à redução de

Fe₃O₄ para FeO, respectivamente. De acordo com Zhang et al. (2018) [11], a redução da hematita pode ser essencialmente diferente dependendo das condições de preparação. Um mecanismo de três etapas ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} \rightarrow 6\text{Fe}$) e uma via de duas etapas ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{Fe}$) foram propostos.

O pico de baixa temperatura (na faixa de 295-335°C) das amostras de Fe-Zr-K foi atribuído à redução de partículas menores e isoladas de Fe₂O₃, e a redução na faixa de 430-445°C ao volume de Fe₂O₃ ou espécies de ferro com forte interação entre Fe³⁺ e K.

O terceiro pico amplo em 710-805°C e o ombro em 825-880°C foram atribuídos à redução de FeO a α -Fe₂O₃. Estes pico e ombro deslocam-se para temperaturas mais altas à medida que a quantidade de K aumenta. Isso pode ter ocorrido porque o K suprime a adsorção de H₂, diminuindo o grau de redução (ver Tabela 3), o que consequentemente desloca a redução de Fe para temperaturas maiores.

O aumento do teor de Zr nas amostras (baixos valores molares de Fe/Zr) deslocou o primeiro e o segundo picos para temperaturas mais baixas. Isso está de acordo com os resultados relatados de que a adição de Zr melhora a dispersão das fases de Fe e facilita a redução das espécies de Fe. Esses resultados sugerem que existe uma interação entre as espécies de Fe e Zr. A Tabela 3 mostra o consumo de H₂ e o grau de redução dos diferentes catalisadores. Os resultados mostram que um alto grau de redução do Fe para todas as amostras, sugerindo que o Fe₂O₃ foi reduzido a Fe completamente, conforme o mecanismo proposto por Zhang et al. (2018) [11], em três etapas ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} \rightarrow 6\text{Fe}$) e uma possível via de duas etapas ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{Fe}$).

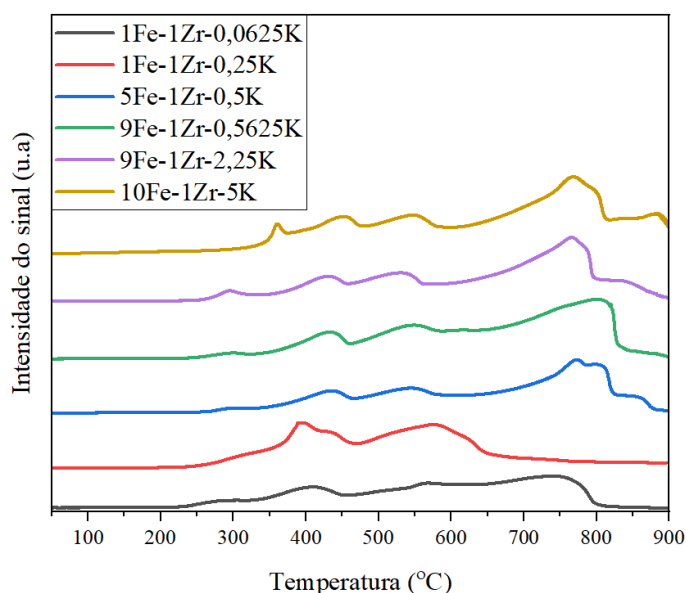


Figura 3. Perfis de H₂-TPR dos catalisadores Fe-Zr-K após a calcinação.

Tabela 3. Cálculo do consumo de hidrogênio e grau de redução de Fe para as amostras Fe-Zr-K.

Catalisador	Consumo de H ₂ (mmol/gcat)	Grau de redução de Fe (%)
1Fe-1Zr-0,0625K	12,15	100
1Fe-1Zr-0,25K	10,65	100
5Fe-1Zr-0,5K	15,51	86
9Fe-1Zr-0,5625K	20,62	94
9Fe-1Zr-2,25K	18,27	92
10Fe-1Zr-5K	20,01	100

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos dos catalisadores Fe-Zr-K para hidrogenação de CO₂ nas condições selecionadas são mostrados na Figura 4. Observe que todos os catalisadores apresentaram alta atividade, com conversão de CO₂ acima de 48%. Os principais produtos foram hidrocarbonetos e CO, cujos valores de seletividade para o CO foram inferiores a 8%mol. O catalisador 1Fe-1Zr-0,25K apresentou uma conversão máxima de CO₂ de 54,2%. Isso sugere que as partículas menores de Fe estão mais dispersas, favorecendo a ativação de CO₂.

Na distribuição dos produtos para todos os catalisadores testados, o CH₄ apresentou a maior seletividade entre todos os produtos (com valores acima de 50%), indicando a predominância da reação de metanação. Isso é acompanhado por baixa seletividade para hidrocarbonetos C₅₊ (< 9%mol), indicando uma baixa capacidade de crescimento de cadeia nesses catalisadores. À medida que a razão Fe/Zr aumentou, a seletividade de CH₄ aumentou ligeiramente, enquanto a seletividade de C₅₊ diminuiu, indicando que a adição de Zr às amostras de catalisador suprimiu a formação de hidrocarbonetos C₅₊. Na razão Fe/Zr de 1, a conversão de CO₂ atingiu o máximo de 54,2%, mas com um baixo valor de seletividade de C₂-C₄= (21,7%). O valor máximo de seletividade de C₂-C₄= (25,6%) foi obtido para os catalisadores 10Fe-1Zr-5K na razão Fe/Zr de 10. Em geral, para maiores razões Fe/Zr, a conversão de CO₂ diminui ligeiramente, e a seletividade à olefinas leves (C₂=-C₄=) aumenta.

Considerando a interação entre espécies de Fe (Fe₂O₃ e Fe₃O₄) e Zr discutida na seção anterior, durante a redução, o Zr provavelmente doaria elétrons ao Fe e aumentaria a adsorção de CO₂, enquanto reduziria a adsorção de H₂, resultando em um aumento na produção de olefinas leves [11].

Analisando a influência da razão Fe/K, sua diminuição reduz a seletividade de CO, enquanto aumenta a seletividade de olefinas leves (C₂=-C₄=), indicando que a adição de K aumenta a atividade para reações RWGS e FT. Em termos de seletividade para CH₄, parafinas (C₂-C₄) e C₅₊, os resultados sugerem que a diminuição da razão molar Fe/K de 16,0 para 4,0 aumenta a seletividade para CH₄, especialmente para os catalisadores com razão Fe/Zr de 1,0, e diminui as seletividades para C₂-C₄ e C₅₊.

Com base nos resultados da Figura 4, a redução de Fe/K e o aumento de Fe/Zr aumentaram ligeiramente a seletividade de C₂=-C₄= e diminuíram a conversão de CO₂, em comparação com os catalisadores com razões molares Fe/Zr mais baixas e Fe/K mais altas (ver Figura 4). Isso provavelmente se deve ao maior teor de K na superfície do catalisador, que promove a formação de carboneto de χ -Fe₅C₂ (a principal fase ativa para a formação de hidrocarbonetos C₂=-C₄=) e inibe a hidrogenação secundária de alcenos.

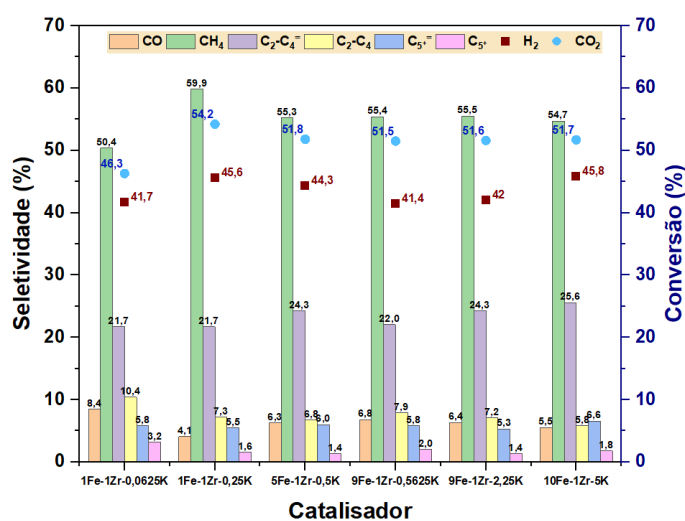


Figura 4. Testes catalíticos dos catalisadores Fe-Zr-K - Base molar. Condições de reação: 360°C, 30 bar, razão H₂/CO₂ igual a 4, WHSV de 2200 mLg_{Cat}⁻¹h⁻¹, TOS: 3 h.

Conclusões

Os catalisadores Fe-Zr-K preparados pelo método hidrotérmico apresentaram alta atividade para a hidrogenação de CO₂ em olefinas leves (com valores de conversão que chegam próximos a 54%). A adição de quantidades específicas de Zr e K pode aumentar a basicidade da superfície do catalisador e a interação entre espécies de Fe e Zr, resultando em uma melhoria na conversão de CO₂. Quando as razões molares Fe/Zr e Fe/K foram 10 e 2, respectivamente, a seletividade para olefinas leves atingiu o máximo (~26% mol). Além disso, a

seletividade para CO foi reduzida para 5,5% mol, mas o metano permaneceu como o principal produto, indicando forte afinidade pela reação de metanação.

Foi observado que tanto para a conversão de CO₂ quanto para a seletividade de olefinas leves, alterar qualquer uma das duas variáveis (razão Fe/K e razão Fe/Zr) nas condições reacionais testadas não alterou significativamente os resultados de conversão e seletividade.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte da Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o do RCGI – Centro de Pesquisa em Inovação em Gases de Efeito Estufa (23.1.8493.1.9), sediado na Universidade de São Paulo (USP) e patrocinado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2020/15230-5) e da empresa Braskem.

Referências

1. Carbonmonitor, Data of CO₂ emissions and electricity generation. <https://carbonmonitor.org>, 2025. (Acessado 10 Maio 2025).
2. Y. Gambo; S. Adamu; R.A. Lucky; M.S. Ba-Shammakh; M.M & Hossain, *Applied Catalysis A: General*. **2022**, 641, 118658.
3. W. Zhang; S. Wang; S. Guo; Z. Qin; M. Dong; W. Fan; J. Wang, *Fuel*. **2022**, 329, 125475.
4. S. Wang, S; P. Wang; Z. Qin; W. Yan; M. Dong; J. Li; J. Wang; W. Fan, *Journal of Catalysis*. **2020**, 391, 459–470.
5. F. Yuan; G. Zhang; J. Zhu; F. Ding; A. Zhang; C. Song; X. Guo, X, *Catalysis Today*. **2021**, 371, 142–149.
6. D. Goud; R. Gupta; R. Maligal-Ganesh; S.C. Peter, *ACS Catalysis*. **2020**, 10(23), 14258–14282.
7. N.S. Almuqati; A.M. Aldawsari; K.N. Alharbi; S.G. Cortés; M.F. Alotibi; F. Alzaidi; J.R. Dilworth; P.P. Edwards, *Fuel*. **2024**, 366, 131270.
8. S. Saeidi; N.A.S. Amin; M.R. Rahimpour, *Journal of CO₂ Utilization*. **2014**, 5, 66–81.
9. T. Numpilai; C.K. Cheng; J. Limtrakul; T. Witoon, *Process Safety and Environmental Protection*. **2021**, 151, 401–427.
10. Y. Jiang; K. Wang; Y. Wang; Z. Liu; X. Gao; J. Zhang; Q. Ma; S. Fan; T.S. Zhao; M. Yao, *Journal of CO₂ Utilization*. **2023**, 67, 102321–102343.
11. J. Zhang; X. Su; X. Wang; Q. Ma; S. Fan; T.S. Zhao, *Reac Kinet Mech Cat*. **2018**, 124, 575–585.
12. W. Ning; N. Koizumi; M. Yamada, *Energy and Fuels*. **2009**, 23(9), 4696–4700.
13. T. Witoon; N. Chaipraditgul; T. Numpilai; V. Lapkeatseree; B.V. Ayodele; C.K. Cheng; N. Siri-

Nguan, N; T. Sornchamni; J. Limtrakul, *Chemical Engineering Science*. **2021**, 233, 116428–116436.

14. P. Zhai; C. Xu; R. Gao; X. Liu; M. Li; W. Li; X. Fu; C. Jia; J. Xie; M. Zhao; X. Wang; Y.W. Li; Q. Zhang; X.D. Wen; D. Ma, *Angewandte Chemie*. **2016**, 128(34), 10056–10061.
15. J. Zhang; S. Lu; X. Su; S. Fan; Q. Ma; T. Zhao, *Journal of CO₂ Utilization*. **2015**, 12, 95–100.