

Desenvolvimento de Catalisadores de Níquel-Sílica com Diferentes Morfologias para Aplicação na Metanação de CO₂

Clara Vilela Weikert^{1,2}, Carla Ramos Moreira¹, Marcia Araque², Benjamin Katryniok², Fabio Souza Toniolo¹, Fábio Bellot Noronha^{2,3*}

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

²Université de Lille, Centrale Lille, Unité de Catalyse et Chimie du Solide – UCCS, Lille, França

³Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Rio de Janeiro, Brasil

*fabio.bellot@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores de Ni-SiO₂ com diferentes estruturas foram sintetizados e aplicados na metanação de CO₂ a 300 °C, 1 atm e razão H₂/CO₂ de 4:1. Foram preparados quatro tipos de catalisadores: um suportado (SUP), um do tipo embutido (EMBD), um com estrutura multi núcleo – casca (SPHERE) e outro com morfologia em anel (RING). Os materiais foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR-H₂), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica por transmissão (MET) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Todos os catalisadores apresentaram partículas de níquel altamente dispersas (2–3 nm) e valores de TOF semelhantes, o que permitiu descartar a influência do tamanho das partículas de níquel na reação, atribuindo as diferenças de desempenho às estruturas da matriz de sílica. O EMBD se destacou pela forte interação metal-suporte promovida por sua arquitetura, o que favoreceu a maior seletividade para CH₄ (83,35%). A taxa de formação de CH₄ seguiu a ordem: EMBD > SPHERE ≈ RING > SUP, sendo inversamente proporcional à energia de ativação. Os resultados evidenciam a influência da estrutura da sílica no desempenho da hidrogenação de CO₂.

Palavras-chave: Metanação de CO₂, Catalisadores à base de níquel, Encapsulamento, Núcleo-casca, Efeito de confinamento.

ABSTRACT - Ni-SiO₂ catalysts with different structures were synthesized and applied to CO₂ methanation at 300 °C, 1 atm, and an H₂/CO₂ ratio of 4:1. Four types of catalysts were prepared: a supported one (SUP), an embedded type (EMBD), a multi core-shell structure (SPHERE), and one with a ring-like morphology (RING). The materials were characterized by temperature-programmed reduction (TPR-H₂), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), transmission electron microscopy (TEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). All catalysts exhibited highly dispersed nickel particles (2–3 nm) and similar TOF values, allowing the influence of particle size on the reaction to be ruled out, with performance differences attributed to the structural variations in the silica matrix. The EMBD catalyst stood out due to its strong metal-support interaction promoted by its architecture, which favored the highest CH₄ selectivity (83.35%). The CH₄ formation rate followed the order: EMBD > SPHERE ≈ RING > SUP, which is inversely proportional to the activation energy. The results highlight the significant influence of the silica structure on the catalytic performance in CO₂ hydrogenation.

Keywords: CO₂ methanation, Nickel based catalysts, Encapsulation, Core-shell, Confinement effect.

Introdução

Nas últimas décadas, o biogás tem se destacado como uma fonte alternativa de energia renovável, visto que é produzido a partir de matéria orgânica e composto predominantemente por CH₄. Além do metano, o biogás apresenta em sua composição altas concentrações de CO₂, que precisam ser removidas ou tratadas. Uma alternativa promissora é a utilização do CO₂ como matéria-prima para a produção de metano. Essa abordagem, além de reduzir as emissões de CO₂ para a atmosfera, também contribui para enfrentar os desafios energéticos atuais.

A formação do metano a partir do dióxido de carbono ocorre por meio da reação de metanação do CO₂, na qual o CO₂ é hidrogenado na presença de um catalisador, levando à formação de metano e água. Durante essa reação, outras em paralelo podem ocorrer, como a reação de deslocamento reverso água gás (RWGS) que leva à formação de CO. Apesar do CO ser capaz de reagir com o H₂ e levar à formação de CH₄, a maior formação do subproduto CO desfavorece a reação de metanação de CO₂, levando a um menor rendimento de CH₄ (1).

Nesse contexto, esforços têm sido realizados para sintetizar catalisadores que permitam maiores conversões e seletividades para CH₄. Os catalisadores de níquel são

amplamente estudados devido ao seu baixo custo e alta atividade para a reação, entretanto, apresentam a desvantagem de serem poucos estáveis e desativarem por sinterização (2).

Diversas estratégias têm sido propostas para contornar esses problemas, como o desenvolvimento de novos materiais com diferentes estruturas, morfologias e composições. O uso de distintas estruturas tem se mostrado uma abordagem promissora, uma vez que a estrutura influencia diretamente as propriedades eletrônicas e interfaciais e, consequentemente as interações entre o metal e o suporte (3).

Dentre as diversas estruturas estudadas, os catalisadores encapsulados se destacam por apresentarem uma configuração composta por um núcleo (ou múltiplos núcleos) envolto por uma casca porosa. Esse tipo de estrutura permite o confinamento das partículas metálicas, proporcionando alta estabilidade térmica e resistência à sinterização, além de conferir versatilidade para diferentes reações catalíticas (4). A estrutura final e as propriedades desses catalisadores são fortemente influenciadas pela escolha do suporte, pela técnica de síntese adotada e pelas variações nos parâmetros aplicados durante o processo de preparação.

Poucos catalisadores encapsulados foram avaliados na reação de metanação de CO_2 . Barreau et al. (5) relataram alta conversão de CO_2 e seletividade para metano com um catalisador de níquel-ceria encapsulado, superando os valores obtidos por materiais suportados. Li et al. (6) testaram catalisadores núcleo-casca de óxidos de níquel e magnésio encapsulados em sílica, destacando o $\text{Ni}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}/\text{SiO}_2$ ($\text{Ni}/\text{Mg} = 4:1$), que alcançou 87% de conversão de CO_2 e 99% de seletividade para CH_4 a 300°C , mantendo estabilidade por 100 h, sendo esse desempenho significativamente superior ao catalisador suportado, que atingiu apenas 35% de conversão. De forma semelhante, Goodarzi et al. (7) observaram que, a 450°C , o catalisador suportado apresentou 42% de conversão de CO_2 e 40% de seletividade para CH_4 , enquanto o catalisador encapsulado atingiu 57% de conversão e 91% de seletividade para metano, além de demonstrar maior estabilidade, com mínima migração de nanopartículas e baixa desativação após 50 horas de operação.

O melhor desempenho dos catalisadores encapsulados em relação aos convencionais é frequentemente atribuído ao efeito de confinamento (8). Esse efeito é proporcionado pela camada externa ao redor do núcleo, que restringe tanto a entrada de reagentes quanto a liberação dos produtos formados na superfície do núcleo (metal ativo). Isso favorece a formação de CH_4 na reação de metanação de CO_2 , pois o CO gerado durante a reação tem alta probabilidade de ser reabsorvido na superfície metálica e convertido em metano. O efeito de confinamento também é capaz de controlar a sinterização da fase ativa, além de explicar a

menor deposição de coque (9). Segundo Das et al. (2), o efeito de confinamento é uma das principais vantagens oferecidas pela estrutura núcleo-casca em diferentes reações.

Apesar das diversas vantagens dos catalisadores encapsulados, há poucos relatos na literatura sobre seu uso na metanação de CO_2 , especialmente no caso de sistemas à base de Ni e SiO_2 . No entanto, para esse tipo de reação, em que persistem desafios como sinterização da fase ativa, formação de coque e baixa seletividade para metano em catalisadores convencionais, o desenvolvimento e a otimização de catalisadores encapsulados Ni/SiO_2 surge como uma solução promissora.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores à base de níquel e sílica com diferentes arquiteturas, visando avaliar a influência da estrutura do catalisador no desempenho da reação de metanação de CO_2 .

Experimental

Síntese dos Catalisadores

O catalisador $\text{Ni}-\text{SiO}_2$ SUP foi preparado pelo método de deposição-precipitação (10,11). Inicialmente, uma solução de nitrato de níquel (1M) foi dividida em duas partes: uma utilizada para dissolver ureia e a outra misturada com sílica comercial (Sipernat 50) e ácido nítrico (Merck), sob aquecimento. As soluções foram então combinadas, e a mistura resultante foi mantida sob aquecimento e agitação por 10 h. Após o resfriamento, os solventes foram removidos em evaporador rotativo e o material obtido foi calcinado a 400°C por 4 h.

O catalisador $\text{Ni}-\text{SiO}_2$ EMBD foi sintetizado pelo método solvotérmico combinado com o processo de Stöber modificado (12). Inicialmente, foi preparada uma solução contendo nitrato de níquel, polivinilpirrolidona (PVP) e etanol, a qual foi transferida para uma autoclave e aquecida a 180°C por 4 h. Em paralelo, outra solução foi preparada com etanol, hidróxido de amônio, água destilada e CTAB. A solução contendo o níquel foi adicionada à mistura anterior e mantida sob agitação por 2 h. Em seguida, ortossilicato de tetraetila (TEOS) foi adicionado lentamente à mistura. A solução final permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 24 h. O material resultante foi centrifugado, lavado, seco a 80°C por 24 h e calcinado a 500°C sob fluxo de ar, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O catalisador $\text{Ni}-\text{SiO}_2$ -RING foi obtido por meio do método de microemulsão água-em-óleo, com adaptações das metodologias propostas por Wang et al. (9, 13). Nessa técnica, uma solução aquosa de nitrato de níquel foi adicionada a uma mistura contendo Brij 20 (éter cetílico de polioxietileno) e ciclohexano. Após 3 h de agitação,

adicionou-se hidrato de hidrazina, e a solução foi aquecida a 50 °C, sendo mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, TEOS e hidróxido de amônio foram adicionados, mantendo a mistura a 50 °C por mais 1 h. A suspensão obtida foi lavada três vezes com isopropanol, filtrada e seca a 60 °C/12 h. A calcinação foi realizada a 500 °C/ 2 h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min.

O catalisador Ni-SiO₂-SPHERE foi sintetizado utilizando a mesma técnica de microemulsão água-em-óleo empregada no preparo do RING. No entanto, toda a síntese foi conduzida a 50 °C, com adição do hidróxido de amônio antes da hidrazina (14).

Caracterização dos Catalisadores

A composição química das amostras foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), utilizando um equipamento Bruker M4 TORNADO.

As análises de microscopia eletrônica por transmissão (MET) foram realizadas no modo STEM-HAADF, com equipamento FEI Titan Themis 300, acoplado a um detector de dispersão de energia (EDS). Para essas análises, os catalisadores foram previamente reduzidos a 500 °C sob H₂ e passivados em uma mistura 0,5%O₂/N₂ na temperatura ambiente. O diâmetro médio das partículas de níquel foi determinado com base na análise de 300 partículas por meio do software ImageJ.

A redução a temperatura programada (TPR) foi conduzida com pré-tratamento em He a 200 °C e posterior aquecimento em atmosfera de H₂/He (10%) até 1000 °C.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma unidade constituída por um reator de leito fixo de aço inoxidável acoplado a um cromatógrafo gasoso (GC, Alpha M.O.S) equipado com uma coluna Porapak Q (Agilent G3591-80083) e um detector de condutividade térmica (TCD).

As massas dos catalisadores foram ajustadas de forma a se obter conversões com valores abaixo de 10% e, além disso, foram diluídas em material inerte ($W_{SiC} / W_{catalisador} = 10$) para evitar formação de pontos quentes.

Inicialmente, os catalisadores foram reduzidos sob H₂ puro e taxa de aquecimento de 10°C/min de 25 até 500°C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H₂ puro a 500 °C por 1 h. Os testes foram realizados em condições padrão: 300 °C e 1 bar, com uma mistura reacional contendo uma razão H₂:CO₂:N₂ de 4:1:0,28 e uma velocidade espacial horária de gás (GHSV) de aproximadamente 2,0 mL·g_{cat}⁻¹·min⁻¹.

A energia de ativação foi calculada a partir da equação de Arrhenius, com experimentos realizados a 325, 350 e 375 °C. As velocidades espaciais (GHSV) foram ajustadas para 3,44; 4,28 e 7,92 mL·g_{cat}⁻¹·min⁻¹, respectivamente, de

modo a manter conversões inferiores a 10%. A razão entre os reagentes foi mantida estequiométrica e a pressão constante em 1 bar.

O desempenho dos catalisadores foi determinado pelo cálculo da conversão de CO₂ (X_{CO_2}), seletividade para CH₄ (S_{CH_4}), taxa de reação para formação de CH₄ (r_{CH_4}) e a frequência de rotatividade (TOF - Turnover Frequency). O TOF foi determinado dividindo-se a taxa de formação de CH₄ pela dispersão metálica do catalisador.

Resultados e Discussão

Caracterizações dos Materiais

As análises de TEM e EDS dos catalisadores, apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente, confirmam as diferentes estruturas obtidas para os catalisadores de Ni-SiO₂.

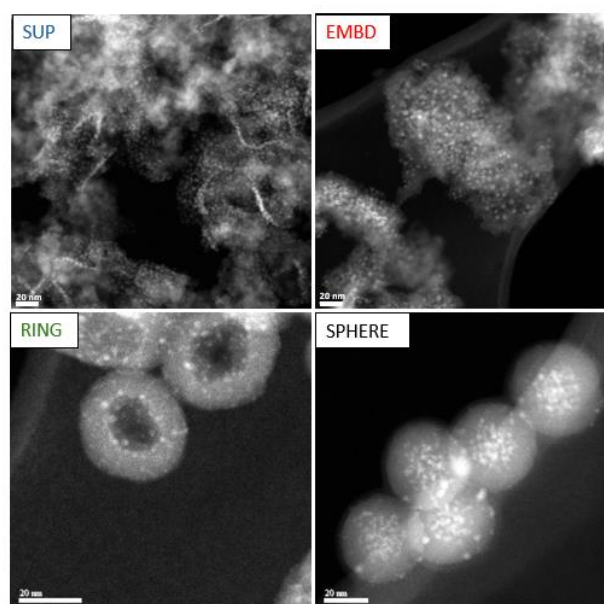


Figura 1. Imagens de TEM dos catalisadores de Ni-SiO₂ reduzidos: (A) SUP, (B) EMBD, (C) RING e (D) SPHERE.

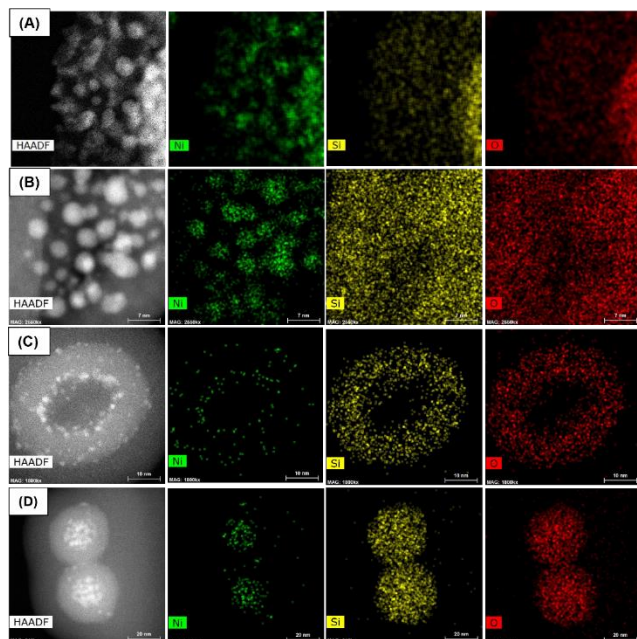


Figura 2. Análises de EDS dos catalisadores de Ni-SiO₂ reduzidos: (A) SUP, (B) EMBD, (C) RING e (D) SPHERE.

As diferentes morfologias observadas são resultado direto dos métodos de síntese empregados. Embora as imagens dos catalisadores SUP e EMB apresentem certa semelhança, é fundamental destacar que suas rotas de síntese são distintas. No caso do catalisador SUP, um suporte de sílica pré-formado é impregnado com nanopartículas de NiO em sua superfície, o que significa que o NiO é depositado diretamente sobre a sílica. Para as outras sínteses, o processo começa com a produção das nanopartículas de NiO (EMBD) e Ni⁰ (RING e SPHERE), seguido pela formação da SiO₂ ao redor dessas partículas usando a técnica de sol-gel. Essa sequência de síntese, na qual o suporte é construído em um ambiente que já contém as nanopartículas, geralmente leva à formação de catalisadores encapsulados.

As análises de EDS evidenciam as diferenças entre as estruturas RING e SPHERE obtidas por microemulsão. A estrutura RING é composta por nanoanéis, semelhantes a "donuts", com ausência de elementos no centro, confirmando a formação do anel. Já a estrutura SPHERE apresenta nanopartículas de Ni encapsuladas em cascas esféricas de sílica, típicas de estruturas núcleo-casca com múltiplos núcleos. Essa diferença está relacionada à inversão da ordem de adição do hidróxido de amônio e da hidrazina durante a síntese por microemulsão.

Estudos da literatura mostraram que a adição convencional (hidróxido de amônio seguido de hidrazina) leva à formação de nanotubos com cavidades internas, enquanto a inversão dessa ordem resulta em nanoesferas núcleo-casca (14,15). Essa mudança morfológica é atribuída ao alongamento micelar provocado pela decomposição dos

complexos de níquel-hidrazina formados. Isto não ocorre quando a hidrazina é adicionada após o hidróxido de amônio, uma vez que a formação dos complexos é inibida, impedindo a geração de gás no interior das micelas e, consequentemente, a formação de cavidades.

Neste trabalho, observou-se a formação de estruturas em anel (RING), em vez de cápsulas, sugerindo que essa morfologia incomum pode estar relacionada à diferença entre os surfactantes utilizados. Enquanto estudos anteriores utilizaram o Brij 10 (n=10), neste trabalho foi empregado o Brij 20 (n=20), um surfactante mais denso devido ao maior número de unidades de óxido de etileno. Essa característica pode ter influenciado a organização das micelas e favorecido a formação das estruturas em anel, embora o mecanismo exato ainda não esteja claro. Até o momento, nenhuma explicação para a formação desse tipo de estrutura foi encontrada na literatura, e estudos adicionais estão sendo conduzidos para elucidar esse fenômeno.

Apesar das diferenças morfológicas entre os catalisadores, o tamanho médio das partículas de níquel permaneceu semelhante, variando entre 2,1 e 2,8 nm, indicando que as partículas se mantiveram pequenas e bem dispersas em todas as amostras.

Os perfis de TPR dos catalisadores são apresentados na Figura 3.

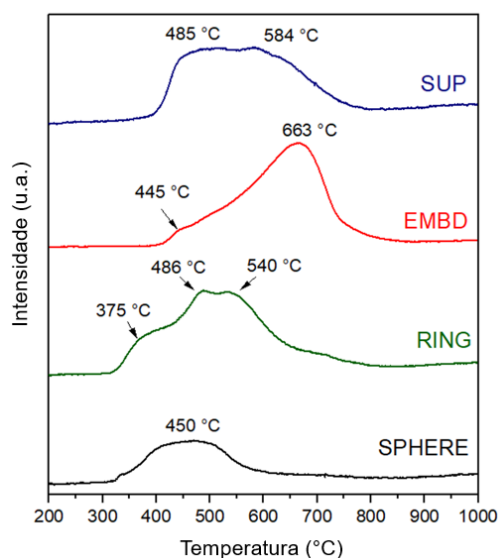


Figura 3. Perfis de TPR das amostras calcinadas: (A) SUP, (B) EMBD, (C) RING, (D) SPHERE.

Os perfis de redução indicam diferentes interações entre o Ni e a matriz de sílica nos catalisadores. O catalisador SUP apresenta dois picos principais (~485 °C e ~584 °C), enquanto o EMBD exibe um ombro em 445 °C e um pico mais intenso a 663 °C, evidenciando uma maior interação entre o níquel e a sílica. O RING apresenta picos a 375 °C, 486 °C e 540 °C, e o SPHERE mostra um pico largo em

450 °C. Esses resultados evidenciam as variações na interação entre Ni e sílica, decorrentes das distintas configurações da matriz de sílica.

Testes Catalíticos

Os resultados obtidos durante os testes catalíticos para a reação de hidrogenação de CO₂ a 300 °C e 1 atm estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos para a reação de metanação de CO₂ a 300 °C, 1 atm e 2,0 mL·g_{cat}⁻¹·min⁻¹.

Cat.	Ni (wt.%)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)	r _{CH4} (mmol _{CH4} /(molNi.s))	TOF _{CH4} (s ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
SUP	12.0	6,5	64,9	5,4	1,5 x 10 ⁻²	74,3
EMBD	9.9	6,4	83,4	8,1	2,1 x 10 ⁻²	66,5
RING	8.0	5,6	58,4	6,2	1,3 x 10 ⁻²	71,6
SPHERE	12.3	7,1	69,6	6,2	1,3 x 10 ⁻²	71,7

Considerando a isoconversão do CO₂, o catalisador EMBD apresentou a maior taxa de formação de CH₄, seguido pelos catalisadores SPHERE, RING e SUP.

Sabe-se que o tamanho das nanopartículas de níquel é um fator determinante nessa reação, que é considerada sensível à estrutura (16). No entanto, os tamanhos semelhantes das nanopartículas de níquel entre os diferentes catalisadores, aliados aos valores de TOF semelhantes, indicam que, neste caso, o efeito do tamanho das partículas de níquel sobre a atividade catalítica não seria significativo. Dessa forma, as diferenças observadas no desempenho catalítico podem ser atribuídas, predominantemente, às variações estruturais da matriz de sílica.

No catalisador RING, as análises de microscopia revelam uma maior concentração de nanopartículas de níquel ao longo do diâmetro interno da estrutura em forma de anel. Nessa região, as nanopartículas de níquel estão possivelmente localizadas na superfície externa da sílica, assemelhando-se à superfície do catalisador SUP. Além disso, há também a possibilidade da presença de partículas no interior da estrutura de SiO₂, de forma semelhante ao observado no EMBD, conforme discutido anteriormente. Essa configuração resultou em uma taxa de reação semelhante às dos catalisadores SPHERE e intermediária entre SUP e EMBD.

Embora tanto o EMBD quanto o SPHERE apresentem estruturas encapsuladas de Ni em SiO₂, a arquitetura do EMBD, caracterizada por uma interação metal-suporte mais intensa, pode ter favorecido o efeito de confinamento. Esse encapsulamento da fase ativa é capaz de alterar significativamente o microambiente do catalisador, influenciando diretamente os processos de adsorção, ativação e dessorção dos gases (17). Segundo Zhao et al.

(17), as fortes interações metal-suporte promovidas pelo efeito de confinamento facilitam a transferência rápida de elétrons na interface, aceleram reações químicas, estabilizam os sítios ativos e modificam propriedades eletroquímicas, aumentando a seletividade da reação. Esses fatores podem explicar a maior formação de CH₄ observada para o catalisador EMBD neste estudo. Apesar de amplamente discutido na literatura, Zhao et al. (17) ressaltam que o mecanismo do efeito de confinamento em reações catalíticas ainda não é totalmente compreendido, destacando a importância do uso de técnicas avançadas *in situ* para investigar com maior precisão os efeitos espaciais, eletrônicos e cinéticos envolvidos.

O catalisador EMBD apresentou a maior taxa de formação de CH₄ em toda a faixa de temperatura avaliada, conforme apresentado na Figura 4 (A), enquanto os demais catalisadores exibiram desempenhos semelhantes entre si, independentemente da temperatura.

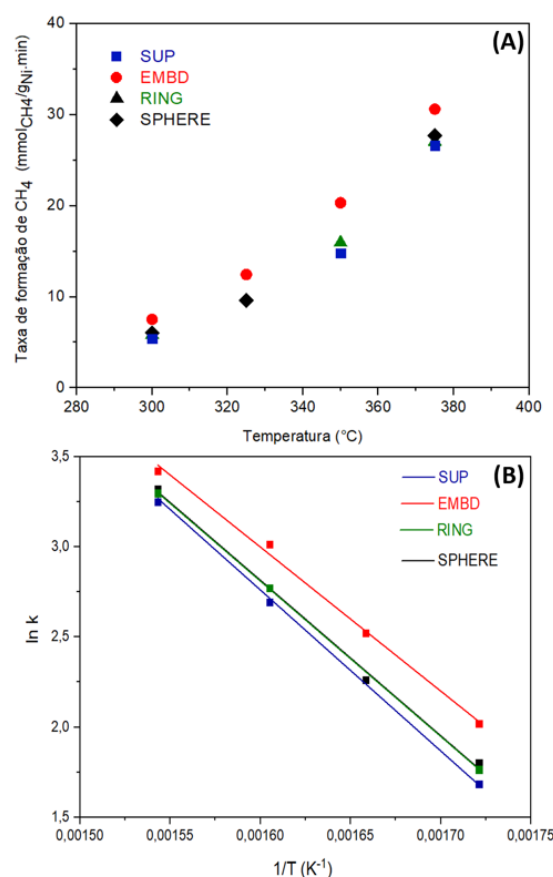


Figura 4. (A) Taxa de formação de CH₄ em função da temperatura na reação de metanação de CO₂; (B) Gráficos de Arrhenius do logaritmo natural da taxa de formação de CH₄ em função da temperatura para todos os catalisadores.

Os valores de energia de ativação apresentados na Tabela 1 e Figura 4 (B) variaram de 66,5 kJ/mol a 74,3 kJ/mol, sendo o menor valor atribuído ao catalisador EMBD. Esses valores estão dentro da faixa reportada na literatura para catalisadores de níquel/sílica, entre 50 kJ/mol e 100 kJ/mol (18-21). Esses resultados demonstram o excelente desempenho dos catalisadores estudados, em especial do EMBD, na reação de metanação de CO₂.

Conclusões

Quatro catalisadores com diferentes estruturas foram obtidos por meio de distintas técnicas de síntese, todos apresentando alta dispersão das nanopartículas de níquel. Os resultados evidenciaram que a morfologia dos catalisadores influencia diretamente seu desempenho na metanação de CO₂, com destaque para o catalisador EMBD, cuja estrutura encapsulada e dispersa favoreceu a maior seletividade para CH₄ e atividade catalítica. Os resultados indicam que o uso de estruturas distintas é uma abordagem promissora, uma vez que a morfologia do catalisador influencia diretamente suas propriedades e, consequentemente, seu desempenho em reações químicas. Os catalisadores desenvolvidos neste estudo não apenas apresentaram excelente desempenho na reação de metanação de CO₂, como também demonstraram grande potencial para o desenvolvimento de uma ampla variedade de materiais catalíticos. Suas propriedades podem ser ajustadas por meio de modificações específicas realizadas durante o processo de síntese, abrindo caminho para aplicações em outras reações catalíticas nas quais materiais à base de níquel e sílica possam ser altamente relevantes.

Agradecimentos

À CAPES e a Region Hauts-de-France ao pelo apoio financeiro e concessão de bolsas. Ao Institut Chevreul - pelas análises de microscopia.

Referências

1. I. Hussain; A. A. Jalil; S. M. Izan; M. S. Azami; K. Kidam; N. Ainirazali; A. Ripin. *Chem. Eng. Sci.* 2021, 229, 116015.
2. S. Das; J. Pérez-Ramírez; J. Gong; N. Dewangan; K. Hidajat; B. C. Gates; S. Kawi. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49, 2937-3004.
3. Z.X. Li; X.P. Fu; C. Ma; W.W. Wang; J.C. Liu; C.J. Jia. *J Catal.* 2024, 436.
4. R.P. Ye; L. Liao; T.R. Reina; J. Liu; D. Chevela; Y. Jin; M. Fan; J. Liu. *Fuel.* 2021, 285.
5. M. Barreau; D. Salusso; J. Li; J. Zhang; E. Borfecchia; K. Sobczak; L. Braglia; J.J. Gallet; P. Torelli; H. Guo; S. Lin; S. Zafeiratos, *Angew Chem Int.* 2023, 62.
6. Y. Li; G. Lu; J. Ma. *RSC Adv.* 2014, 4, 17420–17428.
7. F. Goodarzi; L. Kang; F.R. Wang; F. Joensen; S. Kegnæs; J. Mielby. *ChemCatChem.* 2018, 10, 1566-1570.
8. J. Ilsemann; A. Straß-Eifert; J. Friedland; L. Kiewidt; J. Thöming M. Bäumer; R. Güttel. *ChemCatChem.* 2019, 11, 4884 - 4893.
9. F. Wang; B. Han; L. Zhang; L. Xu; H. Yu; W. Shi. *Appl Catal B.* 2018, 235, 26–35.
10. J. He; C. Zhao; J.A. Lercher. *J Am Chem Soc.* 134 (2012) 20768–20775.
11. C. Vogt; E. Groeneveld; G. Kamsma; M. Nachtegaal; L. Lu; C.J. Kiely; P.H. Berben; F. Meirer; B.M. Weckhuysen. *Nat Catal.* 2018, 1, 127–134.
12. J.L. Smarzaro; M.A.S. Baldanza; A.J. De Almeida; A. Cayturo; V.M.M. Salim; F.B. Passos; V. Teixeira Da Silva. *Ind Eng Chem Res.* 2012, 60, 11942–11953.
13. F. Wang; L. Xu; W. Shi. *J. CO2 Util.* 2016, 16, 318–327.
14. K.A. Dahlberg; J.W. Schwank. *Chem. Mat.* 2024, 24, 2635–2644.
15. C. Wang; X. Jie; Y. Qiu; Y. Zhao; H.A. Al-Megren; S. Alshihri; P.P. Edwards; T. Xiao. *Appl Catal B.* 2019, 259.
16. C. Vogt; M. Monai; G.J. Kramer; B.M. Weckhuysen. *Nat Catal.* 2019, 2, 188–197.
17. T. Zhao; X. Huang; R. Cui; W. Han; G. Zhang; Z. Tang. *J Clean Prod.* 2023, 390.
18. W.K. Fan; M. Tahir. *J Environ Chem Eng.* 2021, 9.
19. T.A. Le; J. Kim; J.K. Kang; E.D. Park. *Catal Today,* 2020, 356, 622-630.
20. M.A.A. Aziz; A.A. Jalil; S. Triwahyono; M.W.A. Saad. *Chem. Eng. J.* 2015, 260, 757–764.
21. X. Guo; A. Traitangwong; M. Hu; C. Zuo; V. Meeyoo; Z. Peng; C. Li. *Energ Fuel.* 2018, 32, 3681–3689.