

تولید مستقیم و پایدار سوخت بنزین از CO<sub>2</sub> و هیدروژن با  
استفاده از کاتالیست هیبریدی CuO/ZSM-5

مجید محمدی<sup>۱</sup>، مهدی صدیقی<sup>\*۲</sup>

Accepted Paper

## چکیده

در این مقاله، یک کاتالیست هیبریدی جدید متشکل از CuO و ZSM-5 برای سنتز مستقیم هیدروکربن‌های بنزینی از CO<sub>2</sub> و هیدروژن معرفی و ارزیابی شده است. هدف از این پژوهش، بهبود کارایی و پایداری کاتالیست در تبدیل CO<sub>2</sub> به محصولات با ارزش افزوده و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای است. ابتدا کاتالیست با استفاده از روش تلقیح تهیه شده و سپس ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی آن با استفاده از آزمون‌های BET، XRD، و NH<sub>3</sub>-TPD مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که کاتالیست CuO/ZSM-5 قادر به تولید هیدروکربن‌های بنزینی با انتخاب‌پذیری بالا می‌باشد. همچنین، اثر پارامترهای عملیاتی مثل دمای واکنش و نسبت H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> نیز مورد بررسی قرار گرفت. شرایط عملیاتی بهینه در مدت زمان واکنش ۱۰ ساعت، شامل دمای ۳۲۰ °C و نسبت H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> برابر با ۳:۱ به دست آمد. در این شرایط بهینه، مقدار تبدیل CO<sub>2</sub> به ۳۶/۲٪ و مقدار انتخاب‌پذیری C<sub>5</sub><sup>+</sup> به ۶۱/۷٪ رسید. علاوه بر این، آزمایشات پایداری نشان دادند که این کاتالیست توانایی حفظ فعالیت و انتخاب‌پذیری خود را در مدت زمان طولانی دارد.

**کلمات کلیدی:** هیدروژناسیون CO<sub>2</sub>، بنزین، کاتالیست هیبریدی، ZSM-5، دما، پایداری

## ۱- مقدمه

برای بیش از ۲۰۰ سال، استفاده از سوخت‌های فسیلی غنی از کربن مانند زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی، پیشرفت در تمدن بشری، توسعه اقتصادی و اجتماعی آن را به همراه داشته است. با این حال، سوزاندن سوخت‌های فسیلی منجر به انتشار مقادیر زیادی دی‌اکسید کربن می‌شود که تغییرات آب و هوایی نامطلوب را به همراه دارد. تبدیل CO<sub>2</sub> به مواد شیمیایی یا سوخت مایع با ارزش بالا روشی جذاب برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای CO<sub>2</sub> در جو است که همچنین یک رویکرد پایدار برای استفاده چرخه‌ای از منابع کربن است. هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> به محصولات مختلف C<sub>1</sub> مانند متان، اسید فرمیک و متانول، همچنین دی‌متیل اتر و هیدروکربن‌های C<sub>2</sub><sup>+</sup> در دهه‌های گذشته مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. در سال‌های اخیر، تحقیقات روی هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> برای سنتز الفین‌های سبک‌تر و آروماتیک‌ها، پیشرفت‌های زیادی را ایجاد کرده است [۱]. در عین حال، با کاهش منابع نفتی و افزایش تقاضای نفت، هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> به سوخت‌های مایع (هیدروکربن‌های C<sub>5</sub><sup>+</sup>) نیز توجه گسترده‌ای شده است [۲].

در حال حاضر، هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> به هیدروکربن‌های C<sub>5</sub><sup>+</sup> می‌تواند از طریق سنتز اصلاح شده فیشر-تروپش<sup>۱</sup> (FTS) به دست آید. با این حال، هیدروکربن‌های به دست آمده از واکنش FTS همیشه از توزیع اندرسون-شولتز-فلوری<sup>۲</sup>

<sup>1</sup> Fischer-Tropsch

<sup>2</sup> Anderson-Schulz-Flory

(ASF) پیروی می‌کنند که طیف هیدروکربنی گسترده‌ای را نشان می‌دهد. گسترده بودن طیف مختلف محصولات، منجر به انتخاب‌پذیری<sup>۱</sup> پایین برای هیدروکربن‌های  $C_5^+$  می‌شود که این به عنوان سوخت بنزین نامناسب است [۳]. به منظور دستیابی به محصولات هدف با انتخاب‌پذیری بالا، روش کاتالیست‌های متوالی<sup>۲</sup> پیشنهاد شده است که به طور مشترک از کاتالیست‌های اکسید فلزی با زئولیت استفاده می‌شود [۴]. به طور کلی، کاتالیست‌های فلزی قادر به تبدیل  $CO_2$  به متانول یا الفین‌های سبک هستند و زئولیت اسیدی در تبدیل متانول یا الفین‌های سبک به محصولات زنجیره‌ای بلند با استفاده از واکنش‌های متوالی مانند آلکیلاسیون<sup>۳</sup>، الیگومریزاسیون<sup>۴</sup> یا واکنش‌های ایزومریزاسیون<sup>۵</sup> عمل می‌کند.

از کاتالیست‌های متوالی برای تولید محصولات  $C_5^+$  از هیدروژناسیون  $CO_2$ ، زئولیت را به عنوان یک جزء ضروری برای تنظیم توزیع محصول معرفی می‌کند. در حال حاضر، یکی از پرکاربردترین کاتالیست‌های متوالی بر پایه زئولیت، کاتالیست ZSM-5 است. این کاتالیست با اسیدیته قابل تنظیم و ساختار مناسب (۱۰ کانال متقاطع  $MR^6$ )، امکان انتخاب شکلی ایده‌آل مانند [۵]  $In_2O_3/HZSM-5$ ، [۶]  $ZnAlO_x/HZSM-5$ ، [۷]  $nCu-$ ، [۸]  $Fe_2O_3/HZSM-5$  و [۹]  $NaFe/ZSM-5$  را فراهم می‌کند. گروه تحقیقاتی Sun و Ge گزارشی درباره یک کاتالیست کامپوزیتی حاوی  $Na-Fe_3O_4$  و  $HZSM-5$  برای تبدیل مستقیم  $CO_2$  به هیدروکربن‌های محدوده بنزین با انتخاب‌پذیری تا ۷۸٪ منتشر کردند [۱۰]. Gao و همکاران [۵] هم کاتالیزور هیبریدی  $In_2O_3$  و  $HZSM-5$  را سنتز کردند که انتخاب‌پذیری هیدروکربن بنزینی بالا (۷۸٪/۱۶) و انتخاب‌پذیری پایین متان (۱٪) را از خود نشان داد. همچنین گزارش شده است که کاتالیست‌های آهن دوپ شده<sup>۷</sup> با پتاسیم در ترکیب با ZSM-5 برای هیدروژناسیون  $CO_2$  به هیدروکربن‌های بنزینی [۱۱] و آروماتیک‌ها [۱۲، ۱۳] مؤثر هستند. ذرات پتاسیم، از جذب هیدروژن فعال جلوگیری می‌کند و منجر به بازده بالاتر الفین‌های تشکیل شده می‌شود. در نتیجه، با استفاده از کاتالیست ZSM-5، این محصولات میانی می‌توانند به آسانی به هیدروکربن‌های زنجیره بلند یا آروماتیک‌ها تبدیل شوند [۱۴]. Li و همکاران [۱۵]، نانوصفحات  $HZSM-5$  با ضخامت‌های متفاوت در امتداد محور b را سنتز کردند که تاثیر طول کانال را بر توزیع محصول و طول عمر کاتالیست نشان دادند. بعلاوه افزودن Co به کاتالیست زئولیتی توسط آنها مورد بررسی قرار گرفت که نشان دهنده افزایش ۱۰ درصدی در تبدیل  $CO_2$  و افزایش جزئی در انتخاب‌پذیری  $C_5^+$  شد. آنها همچنین با تغییر طول کانال، زمان اقامت، اسیدیته و اثر تقویت کننده، پیشنهادهاتی را در مورد طراحی کاتالیست‌های موثر و ضد رسوب کربن ارائه و به پیشرفت فناوری‌های تبدیل  $CO_2$  به بنزین کمک کردند. در ادامه محققان دیگری رویکرد جدیدی را برای تبدیل  $CO_2$  به بنزین با انتخاب‌پذیری بالا به ایزوآلکان‌های  $C_5^+$  و آروماتیک سبک ارائه دادند که از طریق کاتالیست هیبریدی Fe-Zn-Zr و  $HZSM-5$  با نحوه سنتز هسته-پوسته آماده شده بود [۱۶]. آنها اهمیت ساختار هسته-پوسته را در کنترل واکنش‌های ثانویه متوالی، افزایش تبدیل ترکیب اکسیژن و افزایش تشکیل بنزین مورد بررسی قرار دادند. علاوه بر آن، اثر اسیدیته، ساختار منافذ و ضخامت پوسته بر توزیع هیدروکربن و انتخاب‌پذیری محصولات توسط محققین مورد مطالعه قرار گرفتند. آنها اهمیت جایگاه‌های اسید برونستد و ضخامت پوسته مناسب را در دستیابی به انتخاب‌پذیری بالای بنزین در حین کنترل تشکیل آروماتیک در طول هیدروژناسیون  $CO_2$  نشان دادند [۱۶، ۱۷].

<sup>1</sup> Selectivity

<sup>2</sup> Tandem

<sup>3</sup> Alkylation

<sup>4</sup> Oligomerization

<sup>5</sup> Isomerization

<sup>6</sup> Membered ring

<sup>7</sup> Doped

نقش فلز مس در مکانیسم واکنش به طور گسترده در تحقیقات ۲۰ سال گذشته مورد بحث قرار گرفته است و همچنان نیز ادامه دارد. امروزه به طور گسترده پذیرفته شده است که خوشه‌های مس فلزی دارای مکان‌های فعال برای واکنش سنتز متانول بر روی کاتالیزورهای مبتنی بر CuO هستند [۱۸، ۱۹]. وجود مکان‌های فعال مس روی سطح کاتالیست، جذب شیمیایی CO<sub>2</sub> را افزایش می‌دهد و باعث فعال‌سازی و هیدروژناسیون آن به محصولات هدف می‌شوند. فلز مس به عنوان کاتالیست برای جذب و تفکیک مولکول‌های هیدروژن عمل می‌کند و واکنش آن‌ها با CO<sub>2</sub> را قادر می‌سازد تا محصول هدف به طور موثر تولید شود [۲۰]. از طرفی، استفاده از عناصری مانند Cu به عنوان کاتالیست ترجیح داده می‌شود زیرا آن‌ها از نظر زیست محیطی بی‌خطر، در زمین فراوان، از نظر بیولوژیکی ایمن و ارزان‌تر هستند [۲۱، ۲۲].

این مقاله بر تولید مستقیم هیدروکربن‌های بنزینی از CO<sub>2</sub> و هیدروژن متمرکز است که با توجه به اهمیت کاهش گازهای گلخانه‌ای و جایگزینی سوخت‌های فسیلی، نوآوری قابل توجهی دارد. برای این منظور، یک کاتالیست هیبریدی<sup>۱</sup> که حاوی اکسیدهای فلزی CuO و زئولیت‌های HZSM-5 است، ساخته شد. شرایط عملیاتی برای بهبود بیشتر عملکرد کاتالیست و همچنین پایداری آن مورد مطالعه و بهینه‌سازی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲ سنتز کاتالیست

زئولیت HZSM-5 با نسبت Si/Al=۸۰ ساخت شرکت شیمیایی Yinghe تهیه شد. به منظور سنتز کاتالیست CuO/HZSM-5 از روش تلقیح استفاده گردید. ابتدا، مقدار مشخص ماده Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O و HZSM-5 را در ۷۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و سپس به مدت ۲۰ ساعت همزده می‌شوند. ژل حاصل را در دمای ۱۱۰°C به مدت ۸ ساعت در آن قرار داده تا کاملاً خشک شود. سپس، نمونه در دمای ۵۰۰°C به مدت ۵ ساعت در کوره قرار می‌گیرد تا عملیات کلسیناسیون انجام شود. نمونه حاصل شامل ۵ درصد وزنی CuO می‌باشد.

### ۲-۲ ارزیابی کاتالیست

تمام اندازه گیری‌های فرآیند هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> در یک راکتور بستر ثابت انجام شد. ابتدا حدود ۲ گرم کاتالیست در بستر راکتور قرار داده شد. سپس پیش احیای آن با استفاده از جریان هیدروژن رقیق (۱۰٪ H<sub>2</sub> در N<sub>2</sub>) در ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت صورت گرفت. گاز خروجی توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنلاین آنالیز شد که در آن N<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub>، CO و CO<sub>2</sub> با استفاده از TCD<sup>۲</sup> و هیدروکربن‌ها با استفاده از FID<sup>۳</sup> شناسایی شدند. تبدیل CO<sub>2</sub> و انتخاب‌پذیری محصولات با توجه به معادلات زیر محاسبه شدند:

$$CO_2 \text{ Conversion} = \frac{CO_{2in} - CO_{2out}}{CO_{2out}} \times 100\% \quad (1)$$

$$CO \text{ Selectivity} = \frac{CO_{out}}{CO_{out} + \sum n C_n H_{mout}} \times 100\% \quad (2)$$

<sup>1</sup> Bifunctional catalyst

<sup>2</sup> Thermal conductivity detector

<sup>3</sup> Flame ionization detector

$$C_nH_m \text{ Selectivity} = \frac{nC_nH_{m,out}}{CO_{out} + \sum nC_nH_{m,out}} \times 100\% \quad (3)$$

که در آن  $CO_{2in}$  و  $CO_{2out}$  به ترتیب نشان دهنده کسر مولی  $CO_2$  در ورودی و خروجی هستند. همچنین  $CO_{out}$  هم نشان دهنده کسر مولی  $CO$  در خروجی است. علاوه بر این،  $C_nH_{m,out}$  نشان دهنده مول‌های  $C$  از محصول هیدروکربنی مشخص در خروجی است.

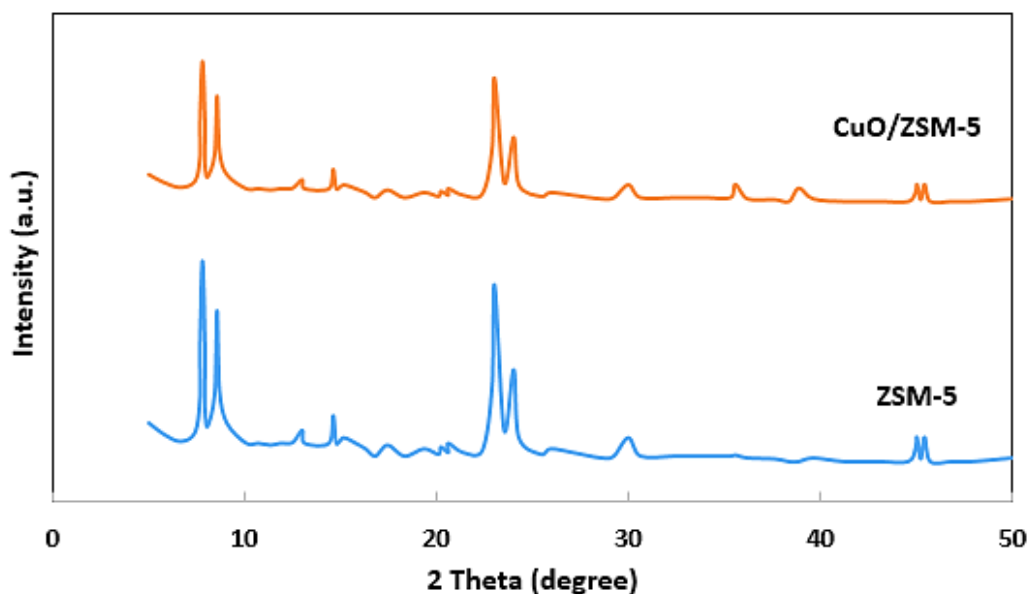
## ۲-۳ مشخصه‌یابی

به منظور تعیین فازهای تشکیل شده و تعیین ساختار بلوری نمونه سنتز شده از آنالیز XRD استفاده شد. تحلیل XRD با استفاده از دستگاه پراش اشعه X مدل Bruker D8 با تابش  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$  و  $30 \text{ mA}$ ) انجام شد. الگوی پراش از ۵ درجه تا ۵۰ درجه و گام دستگاه ۰/۰۵ درجه در هر ثانیه است. به منظور محاسبه سطح ویژه و تخلخل نمونه سنتز شده با روش BET از دستگاه Quantachrome ChemBET-3000 استفاده شد. آنالیز BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. به منظور تعیین خواص اسیدی سطح کاتالیزور از آزمون  $NH_3$ -TPD در دستگاه مدل Micromeritics 2000 مجهز به شناساگر هدایت گرمایی (TCD) استفاده شد. روش اندازه‌گیری به این صورت است که ۰/۱ گرم از نمونه کاتالیست در جریان هلیوم در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت قرار گرفت. سپس تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد سرد شد و به مدت ۱ ساعت در معرض جریان آمونیاک ( $30 \text{ cc/min}$ ) قرار گرفت. در ادامه، جریان هلیوم از روی نمونه‌ها عبور داده شد تا آمونیاکی که به صورت فیزیکی جذب شده است دفع گردد. پس از این مرحله، دمای بستر در حضور جریان هلیوم با نرخ دمای ۱۰ درجه بر دقیقه تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و میزان دفع آمونیاک در این محدوده دمایی اندازه‌گیری شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱ تعیین مشخصه‌یابی کاتالیست

طیف پراش پرتوی X مربوط به نمونه‌های ZSM-5 و CuO/ZSM-5 در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است پیک‌های پراش در  $2\theta$  برابر ۸/۲، ۹/۴، ۱۵/۷، ۲۳/۴، ۲۹/۶ مربوط به ZSM-5 است و پیک‌های پراش در  $2\theta$  برابر ۳۶/۷ و ۳۸/۹ مربوط به CuO است که در نمونه سنتز شده ظاهر شده‌اند. از شکل مشخص است که بعد از اصلاح زئولیت، شدت پیک‌های زئولیت بعد از اصلاح با CuO کاهش می‌یابد و این به دلیل تلقیح و پراکندگی نانوذرات است. همچنین، هیچ پیکی که نشان از وجود ناخالصی در نمونه‌های سنتز شده باشد، مشاهده نشد.



شکل ۱. الگوی پراش پرتوی X برای کاتالیزور سنتز شده

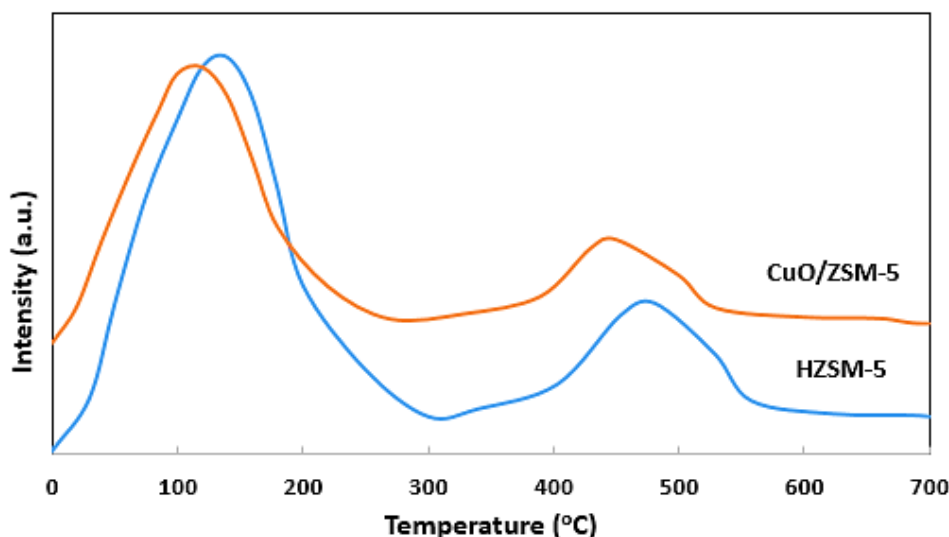
نتایج آزمون BET نمونه HZSM-5 و CuO/HZSM-5 در جدول ۱ مشخص است. همان‌طور که پیداست با افزودن CuO، مساحت سطح و شعاع میانگین حفره کاهش می‌یابد. مساحت سطح ویژه کاتالیزور ZSM-5 با بارگذاری اکسیدهای فلزی تا  $285 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  کاهش پیدا می‌کند و این به دلیل انسداد جزئی کانال‌های حفرات کاتالیزور اصلاح‌شده است. روند کاهشی در حجم حفرات نیز مشخص است.

جدول ۱. خصوصیات مساحت سطح ویژه و حفره کاتالیزورها

| Catalyst   | $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$ | $S_{\text{micro}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$ | $S_{\text{external}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$ | $V (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$ | $D (\text{nm})$ |
|------------|--|--|---|----------------------------------|-----------------|
| HZSM-5     | 422  | 364  | 58  | 0.325                            | 1/82            |
| CuO/HZSM-5 | 285  | 242  | 43  | 0.275                            | 1/48            |

شکل ۲ نتایج آنالیز  $\text{NH}_3$ -TPD برای نمونه‌های HZSM-5 و CuO/HZSM-5 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است برای نمونه ZSM-5 دو پیک در دماهای پایین ( $50^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ ) و بالا ( $350^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ ) ظاهر می‌شوند که به ترتیب مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف و قوی هستند. پیک ظاهر شده در دمای بالاتر مربوط به دفع  $\text{NH}_3$  از سایت‌های اسیدی فعال کاتالیستی است که در تولید هیدروکربن‌ها نقش اساسی دارند. همان‌طور که از شکل مشخص است با افزودن نانوذره، شدت پیک کاسته می‌شود و این به دلیل برهمکنش CuO با سایت‌های اسیدی ZSM-5 است که منجر به ضعیف شدن سایت‌های اسیدی قوی می‌شود. همچنین با افزودن CuO دمای دفع آمونیاک نیز کاسته می‌شود که بیانگر کاهش قدرت اسیدی نمونه اصلاح شده است.

سطح ویژه بالا و توزیع مناسب اندازه منافذ می‌تواند منجر به افزایش سطح فعال کاتالیست و بهبود جذب واکنش‌دهنده‌ها شود. اسیدیته ZSM-5 نیز نقش مهمی در تبدیل واسطه‌های واکنش به محصولات نهایی ایفا می‌کند. کاتالیست‌های با سطح ویژه بالا و اسیدیته مناسب نشان داده‌اند که فعالیت کاتالیستی بالاتری دارند و منجر به تشکیل محصولات با زنجیره بلندتر می‌شوند.



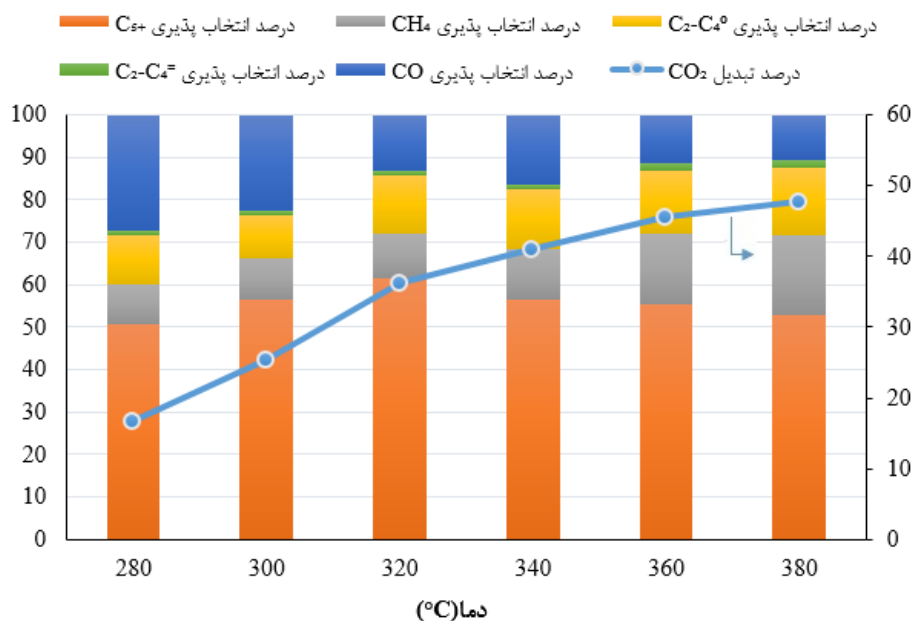
شکل ۲. الگوی  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  برای کاتالیزور سنتز شده

### ۳-۲ تاثیر دمای واکنش

مطابق شکل ۳، با افزایش دمای واکنش از  $280^\circ\text{C}$  به  $380^\circ\text{C}$ ، تبدیل  $\text{CO}_2$  به طور یکنواخت از  $16/8\%$  به  $47/7\%$  افزایش می‌یابد. این به دلیل آن است که دماهای بالاتر به نفع سینتیک واکنش هیدروژناسیون  $\text{CO}_2$  است و سرعت فعال‌سازی و تبدیل  $\text{CO}_2$  را افزایش می‌دهد [۲۳]. با این حال، انتخاب‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های  $\text{C}_5^+$  دارای مقدار بیشینه است و ابتدا افزایش می‌یابد و سپس با افزایش دما کاهش می‌یابد. بیشترین انتخاب‌پذیری  $\text{C}_5^+$  با  $61/7$  درصد در دمای  $320^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود. این امر عمدتاً به دو دلیل توضیح داده می‌شود: (۱) از یک طرف، تشکیل محصولات میانی الفین‌های سبک از هیدروژناسیون  $\text{CO}_2$  در دماهای پایین‌تر، از لحاظ ترمودینامیکی نامطلوب است، (۲) از طرف دیگر، دمای بالا تمایل به افزایش هیدروکراکینگ هیدروکربن‌های با زنجیره بلندتر دارد [۲۴]. دمای بهینه  $320^\circ\text{C}$  توازن مناسبی را برای حداکثرسازی عملکرد محصولات  $\text{C}_5^+$  در محدوده بنزین فراهم می‌کند.

همچنین با توجه به شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دمای واکنش از  $280^\circ\text{C}$  به  $380^\circ\text{C}$ ، انتخاب‌پذیری  $\text{CO}$  به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. در دمای پایین‌تر، واکنش هیدروژناسیون دی‌اکسیدکربن از نظر ترمودینامیکی محدود شده و منجر به تجمع  $\text{CO}$  به عنوان محصول میانی از واکنش جابجایی معکوس آب-گاز (RWGS) می‌شود. با افزایش دما، سینتیک واکنش بهبود می‌یابد و واکنش‌های متعاقب برای تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر به طور موثرتری رخ می‌دهند، در نتیجه انتخاب‌پذیری  $\text{CO}$  کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، انتخاب‌پذیری  $\text{CH}_4$  رفتار پیچیده‌تری از خود نسبت به تغییرات دما نشان داد. در ابتدا، از دمای واکنش  $280^\circ\text{C}$  به  $320^\circ\text{C}$ ، انتخاب  $\text{CH}_4$  کمی افزایش می‌یابد. این به دلیل شکل‌گیری ترجیحی آلکان‌های سبک‌تر، مانند  $\text{CH}_4$ ، به عنوان محصولات اولیه هیدروژناسیون  $\text{CO}_2$  در دماهای پایین‌تر نسبت داد. با این حال، با افزایش بیشتر دما از  $320^\circ\text{C}$  به  $380^\circ\text{C}$ ، انتخاب‌پذیری  $\text{CH}_4$  شروع به افزایش شدیدتر می‌کند. این نشان می‌دهد که در این دماهای بالاتر، واکنش‌های کراکینگ/هیدروژنولیز<sup>۱</sup> غالب می‌شوند، که منجر به افزایش تولید متان از تجزیه هیدروکربن‌های با زنجیره طولانی‌تر می‌شود [۲۵].

<sup>1</sup> Cracking/hydrogenolysis



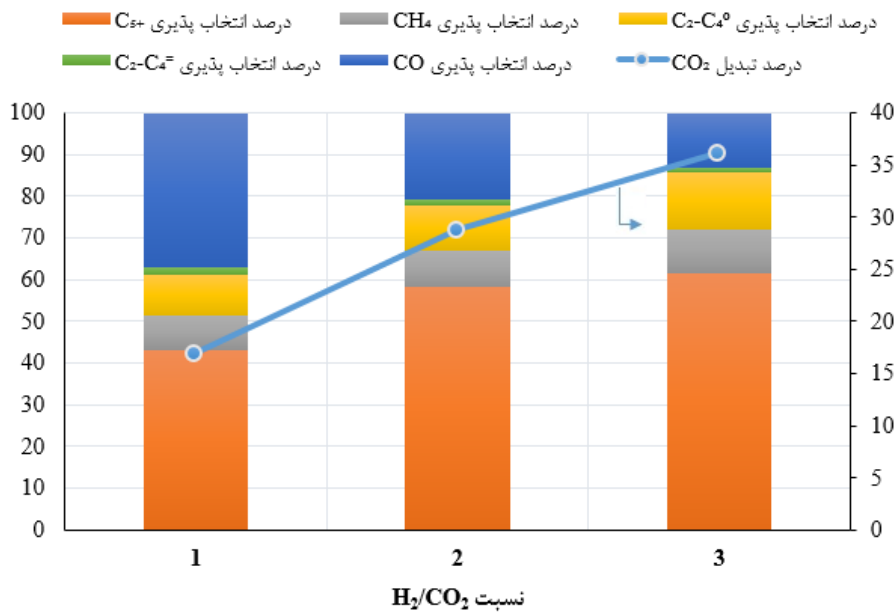
شکل ۳. اثر دمای واکنش بر درصد توزیع محصولات مختلف هیدروکربنی (سرعت فضایی  $(SV) = 6/5 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ، فشار = ۳ بار، نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$  و زمان واکنش ۱۰ h).

### ۳-۳ تاثیر نسبت مولی $\text{H}_2/\text{CO}_2$

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، بین نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  و عملکرد کلی کاتالیزور، توازن مثبتی وجود دارد. با افزایش نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  از ۱ به ۳، تبدیل دی اکسید کربن به طور قابل توجهی از ۱۷/۴٪ به ۳۶/۲٪ افزایش می یابد و انتخاب پذیری  $\text{C}_5^+$  نیز از ۴۳/۳٪ به ۶۱/۷٪ افزایش می یابد. نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  بالاتر، محیطی غنی از هیدروژن را فراهم می کند که منجر به بهبود هیدروژناسیون محصولات میانی حاصل از دی اکسید کربن و تشکیل هیدروکربن های سنگین تر می شود [۵]. نسبت بهینه  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  برابر با ۳ امکان استفاده موثر از هیدروژن را فراهم کرده و تولید محصولات مطلوب در محدوده سوخت بنزین را حداکثر می کند.

از سوی دیگر شکل ۴ نشان می دهد که با افزایش نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  از ۱ به ۳، انتخاب پذیری CO به طور قابل توجهی کاهش می یابد. این امر به دلیل آن است که محیط غنی از هیدروژن، کارایی هیدروژناسیون واسطه های مشتق شده از  $\text{CO}_2$  را افزایش می دهد و مانع تجمع CO می شود [۲۶]. به بیان دیگر، فراوانی هیدروژن، واکنش را به سمت تولید هیدروکربن ها هدایت می کند و باعث کاهش تجمع CO به عنوان محصول جانبی می شود. همچنین، انتخاب پذیری  $\text{CH}_4$  با افزایش نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  با شیب خیلی کمی افزایش می یابد. عامل کلیدی موثر بر انتخاب پذیری  $\text{CH}_4$ ، تعادل بین واکنش RWGS است که CO را به عنوان یک واسطه تولید می کند و واکنش های هیدروژناسیون بعدی که می توانند منجر به تشکیل متان یا هیدروکربن های با زنجیره بلندتر شوند. در نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  پایین تر، واکنش RWGS غالب تر است و هیدروژناسیون مستقیم به  $\text{CH}_4$  را سرکوب می کند. همانطور که نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  افزایش می یابد، در دسترس بودن مقدار هیدروژن باعث افزایش هیدروژناسیون واسطه های واکنش می شود که منجر به افزایش تدریجی انتخاب پذیری  $\text{CH}_4$  می شود [۲۷].

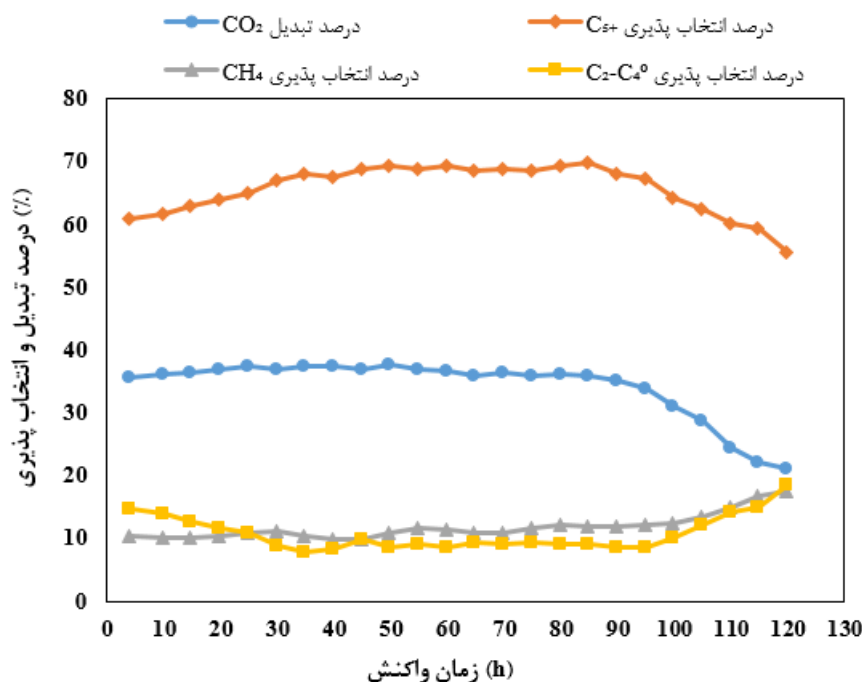




شکل ۴. اثر نسبت H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> بر درصد توزیع محصولات مختلف هیدروکربنی (دمای واکنش = ۳۲۰ °C، سرعت فضایی (SV) = ۵،۶ Lg<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>، فشار = ۳ بار و زمان واکنش = ۱۰ h).

### ۳-۴ پایداری کاتالیست

شکل ۵ عملکرد طول عمر کاتالیست را در شرایط بهینه عملیاتی (دمای واکنش ۳۲۰ °C، سرعت فضایی Lg<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>، فشار ۳ بار و نسبت H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = ۳) نشان می‌دهد. راندمان تبدیل دی‌اکسید کربن در طول ۹۵ ساعت آزمایش، تقریباً ثابت باقی مانده و در حدود ۳۶/۵ درصد قرار دارد. این نشان‌دهنده پایداری خوب کاتالیست است. در ابتدای واکنش، انتخاب پذیری C<sub>5</sub><sup>+</sup> در حدود ۶۱٪ است که نشان‌دهنده عملکرد مناسب کاتالیست در تولید محصول هدف می‌باشد. سپس با گذشت زمان واکنش، انتخاب‌پذیری C<sub>5</sub><sup>+</sup> و همچنین درصد تبدیل CO<sub>2</sub> به طور چشمگیری کاهش می‌یابند، در حالی که انتخاب‌پذیری متان (CH<sub>4</sub>) و هیدروکربن‌های سبک (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub><sup>°</sup>) افزایش می‌یابد. این امر نشان‌دهنده کاهش عملکرد کاتالیست است که باعث افزایش واکنش‌های جانبی شده و تولید محصولات نامطلوب را افزایش می‌دهد. کاتالیست به طور قابل توجهی پس از ۹۵ ساعت واکنش غیرفعال می‌شود. این امر به دلیل عوامل مختلفی مانند کک‌سازی، رسوب فلزات سنگین یا مسدود شدن منافذ کاتالیست می‌تواند رخ دهد [۱۵]. با توجه به این نمودار، مشخص است که کاتالیست CuO/HZSM-5 در طی ۹۵ ساعت ابتدایی، عملکرد قابل قبولی دارد، اما پس از این مدت، فعالیت آن به تدریج کاهش یافته و در نهایت به میزان قابل توجهی غیرفعال می‌شود. لذا، برای عملیات طولانی مدت، نیاز به بررسی روش‌های احیا و بهبود پایداری کاتالیست نیز وجود دارد.



شکل ۵. پایداری کاتالیست. شرایط واکنش: دمای واکنش  $320^{\circ}\text{C}$ ، سرعت فضایی  $6/5 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ، فشار ۳ بار و نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ .

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله، کاتالیست هیبریدی کارآمد  $\text{CuO}/\text{HZSM-5}$  برای تولید مستقیم بنزین از هیدروژناسیون  $\text{CO}_2$  طراحی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که این کاتالیست می‌تواند به طور موثری  $\text{CO}_2$  را به هیدروکربن‌های بنزینی تبدیل کند. در آزمون‌های مشخصه‌یابی سطح، آنالیز  $\text{TPD-NH}_3$  نشان داد که کاتالیست اصلاح شده دارای قدرت اسیدیته بالاتری است که به بهبود واکنش‌های کاتالیستی کمک می‌کند. در شرایط عملیاتی بهینه (دمای  $320^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  برابر با ۳:۱)، مقدار تبدیل  $\text{CO}_2$  به  $36/2\%$  و مقدار انتخاب پذیری  $\text{C}_5^+$  به  $61/7\%$  رسید. همچنین آزمایشات پایداری به‌وضوح تأیید می‌کنند که کاتالیست مورد بحث، در طول مدت زمان واکنش طولانی، توانایی حفظ عملکرد و انتخاب‌پذیری خود را داراست. به بیان دیگر، این کاتالیست، علاوه بر اینکه در ابتدای فعالیت عملکرد قابل قبولی دارد، در طول زمان نیز می‌تواند عملکرد مطلوبی ارائه دهد. در شرایط بهینه عملیاتی که شامل دمای واکنش  $320^{\circ}\text{C}$ ، سرعت فضایی  $6/5 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ، فشار ۳ بار و نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  برابر با ۳ است، راندمان تبدیل  $\text{CO}_2$  در طول ۹۵ ساعت ثابت و در حدود  $36/5\%$  باقی مانده است. اما با گذشت زمان، مشاهده می‌شود که عملکرد کاتالیست به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است که این ممکن است به دلیل عواملی همچون کک‌سازی یا رسوب فلزات سنگین باشد. در نتیجه باتوجه به پایداری بالای کاتالیست، می‌توان این دستاورد را به عنوان یک رویکرد نوین و پایدار برای کاهش گاز گلخانه‌ای  $\text{CO}_2$  و تولید سوخت‌هایی با ارزش افزوده بالا مطرح کرد.

#### مراجع

- [1] Ojelade OA.  $\text{CO}_2$  Hydrogenation to Gasoline and Aromatics: Mechanistic and Predictive Insights from DFT, DRIFTS and Machine Learning. *ChemPlusChem* 2023;88(9):e202300301.

- [2] Martín N, Cirujano FG. Multifunctional heterogeneous catalysts for the tandem CO<sub>2</sub> hydrogenation–Fischer Tropsch synthesis of gasoline. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 2022;65:102176.
- [3] Gao P, Zhang L, Li S, Zhou Z, Sun Y. Novel heterogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to liquid fuels. *ACS Central Science* 2020;6(10):1657-70.
- [4] Dokania A, Ould-Chikh S, Ramirez A, Cerrillo JL, Aguilar A, Russkikh A, et al. Designing a multifunctional catalyst for the direct production of gasoline-range isoparaffins from CO<sub>2</sub>. *JACS Au* 2021;1(11):1961-74.
- [5] Gao P, Li S, Bu X, Dang S, Liu Z, Wang H, et al. Direct conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. *Nature chemistry* 2017;9(10):1019-24.
- [6] Ni Y, Chen Z, Fu Y, Liu Y, Zhu W, Liu Z. Selective conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into aromatics. *Nature communications* 2018;9(1):3457.
- [7] Zhang X, Zhang A, Jiang X, Zhu J, Liu J, Li J, et al. Utilization of CO<sub>2</sub> for aromatics production over ZnO/ZrO<sub>2</sub>-ZSM-5 tandem catalyst. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 2019;29:140-5.
- [8] Song G, Li M, Yan P, Nawaz MA, Liu D. High conversion to aromatics via CO<sub>2</sub>-FT over a CO-reduced Cu-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst integrated with HZSM-5. *ACS Catalysis* 2020;10(19):11268-79.
- [9] Wei J, Yao R, Ge Q, Xu D, Fang C, Zhang J, et al. Precisely regulating Brønsted acid sites to promote the synthesis of light aromatics via CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2021;283:119648.
- [10] Wei J, Ge Q, Yao R, Wen Z, Fang C, Guo L, et al. Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel. *Nature communications* 2017;8(1):15174.
- [11] Geng S, Jiang F, Xu Y, Liu X. Iron-based Fischer–Tropsch synthesis for the efficient conversion of carbon dioxide into Isoparaffins. *ChemCatChem* 2016;8(7):1303-7.
- [12] Dai C, Zhao X, Hu B, Zhang J, Hao Q, Chen H, et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to aromatics over Fe–K/alkaline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P/ZSM-5 tandem catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020;59(43):19194-202.
- [13] Ramirez A, Dutta Chowdhury A, Dokania A, Cnudde P, Caglayan M, Yarulina I, et al. Effect of zeolite topology and reactor configuration on the direct conversion of CO<sub>2</sub> to light olefins and aromatics. *ACS catalysis* 2019;9(7):6320-34.
- [14] Shang X, Liu G, Su X, Huang Y, Zhang T. A review of recent progress on direct heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to gasoline-range hydrocarbons. *EES Catalysis* 2023.
- [15] Li W, Zhang J, Jiang X, Mu M, Zhang A, Song C, et al. Co-promoted In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> integrated with ultrathin nanosheet HZSM-5 as efficient catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2022;61(19):6322-32.
- [16] Wang X, Yang G, Zhang J, Song F, Wu Y, Zhang T, et al. Macroscopic assembly style of catalysts significantly determining their efficiency for converting CO<sub>2</sub> to gasoline. *Catalysis Science & Technology* 2019;9(19):5401-12.
- [17] Wang X, Zeng C, Gong N, Zhang T, Wu Y, Zhang J, et al. Effective suppression of CO selectivity for CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-quality gasoline. *Acs Catalysis* 2021;11(3):1528-47.
- [18] Guan J, Saherwala A, Vijayakumar V, Pjontek D. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol in a Slurry Reactor: Catalytic Performance of CuO-Enhanced In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2024.
- [19] Liang Y, Mao D, Guo X, Yu J, Wu G, Ma Z. Solvothermal preparation of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2021;121:81-91.
- [20] Spadaro L, Santoro M, Palella A, Arena F. Hydrogen utilization in green fuel synthesis via CO<sub>2</sub> conversion to methanol over new Cu-based catalysts. *ChemEngineering* 2017;1(2):19.
- [21] Rajendran K, Pandurangan N, Vinod C, Khan TS, Gupta S, Haider MA, et al. CuO as a reactive and reusable reagent for the hydrogenation of nitroarenes. *Applied Catalysis B: Environmental* 2021;297:120417.
- [22] Xia Z, Li Y, Wu J, Huang Y-C, Zhao W, Lu Y, et al. Promoting the electrochemical hydrogenation of furfural by synergistic Cu<sup>0</sup>–Cu<sup>+</sup> active sites. *Science China Chemistry* 2022;65(12):2588-95.

- [23] Albrecht M, Rodemerck U, Schneider M, Bröring M, Baabe D, Kondratenko EV. Unexpectedly efficient CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;204:119-26.
- [24] Cai D, Wang Q, Jia Z, Ma Y, Cui Y, Muhammad U, et al. Equilibrium analysis of methylbenzene intermediates for a methanol-to-olefins process. *Catalysis Science & Technology* 2016;6(5):1297-301.
- [25] Ferraz CP, Tavares M, Bordini LF, Garcia MAS, de Almeida JMAR, Sousa-Aguiar EF, et al. Investigating the role of promoters (Ga, Nb, La, and Mg) on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts: Advancing on CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>5</sub>+ hydrocarbons. *Fuel* 2024;358:130234.
- [26] Sedighi M, Mohammadi M. CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins over Cu-CeO<sub>2</sub>/SAPO-34 catalysts: Product distribution and optimization. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 2020;35:236-44. 10.1016/j.jcou.2019.10.002.
- [27] Ghasemi M, Mohammadi M, Sedighi M. Sustainable production of light olefins from greenhouse gas CO<sub>2</sub> over SAPO-34 supported modified cerium oxide. *Microporous and Mesoporous Materials* 2020;297:110029. 10.1016/j.micromeso.2020.110029.

## Direct and sustainable production of gasoline fuel from CO<sub>2</sub> and hydrogen using CuO/ZSM-5 hybrid catalyst

Majid Mohammadi <sup>1</sup> and Mehdi Sedighi <sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> *Department of Energy Engineering, Qom University of Technology, Iran*

<sup>2</sup> *Department of Chemical Engineering, University of Qom, Iran*

\* [sedighi@qom.ac.ir](mailto:sedighi@qom.ac.ir)

### Abstract

In this article, a novel hybrid catalyst composed of CuO and ZSM-5 for the direct synthesis of gasoline hydrocarbons from CO<sub>2</sub> and hydrogen is introduced and evaluated. The aim of this research is to improve the efficiency and stability of the catalyst in converting CO<sub>2</sub> to value-added products and to reduce greenhouse gas emissions. Initially, the catalyst was prepared using the impregnation method, and its structural and chemical characteristics were examined using XRD, BET, and TPD-NH<sub>3</sub> tests. The results indicate that the CuO/ZSM-5 catalyst is capable of producing gasoline hydrocarbons with high selectivity. Additionally, the effects of operational parameters such as reaction temperature and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio were investigated. The optimal operational conditions over a reaction time of 10 hours were determined to be a temperature of 320°C and an H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 3:1. Under these optimal conditions, the CO<sub>2</sub> conversion rate reached 36.2% and the selectivity for C<sub>5</sub>+ hydrocarbons reached 61.7%. Moreover, stability tests demonstrated that this catalyst could maintain its activity and selectivity over a prolonged period.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> hydrogenation, Gasoline, Hybrid catalyst, ZSM-5, Temperature, Stability