



Direct and Sustainable Production of Gasoline Fuel from CO₂ and Hydrogen using CuO/ZSM-5 Hybrid Catalyst

Majid Mohammadi ¹ and Mehdi Sedighi ^{2*}

1. Department of Energy Engineering, Qom University of Technology, Iran

2. Department of Chemical Engineering, University of Qom, Iran

sedighi@qom.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5474.3439

Received: May 30, 2024

Accepted: December 04, 2024

Introduction

The conversion of CO₂ into valuable chemicals and fuels represents a sustainable approach to addressing climate change and reducing dependence on fossil fuels [1]. Moreover, the direct hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons is an attractive pathway for producing liquid fuels [2]. In this study, we focus on the development of a hybrid catalyst system composed of CuO and ZSM-5, which has shown promise in previous research due to its bifunctional catalytic properties. The catalytic process involves the initial activation of CO₂ on the CuO component, followed by subsequent reactions facilitated by the acidic sites of the ZSM-5 zeolite [3]. Furthermore, this combination aims to leverage the strong CO₂ adsorption and activation capabilities of CuO and the hydrocarbon synthesis and isomerization properties of ZSM-5 [4]. In addition, the main challenges in this process include achieving high selectivity for gasoline-range hydrocarbons and maintaining catalyst stability under reaction conditions. Ultimately, this paper details the preparation and characterization of the CuO/ZSM-5 catalyst, explores the impact of various reaction parameters on performance, and evaluates the long-term stability of the catalyst under optimized conditions.

Materials and Methods

The CuO/ZSM-5 catalyst was prepared via the impregnation method. The process involved dissolving

copper nitrate in distilled water, followed by the addition of ZSM-5 powder. The mixture was stirred, dried, and calcined at 500 °C to form the final catalyst. Characterization techniques included:

- X-ray Diffraction (XRD) for crystalline structure analysis.
- Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement for surface area and porosity.
- Temperature-Programmed Desorption of Ammonia (TPD-NH₃) for acidity determination.

Catalytic performance tests were conducted in a fixed-bed reactor. The effects of reaction temperature (280-380 °C) and H₂/CO₂ ratio (1:1 to 3:1) on CO₂ conversion and hydrocarbon selectivity were systematically studied.

Result and Discussion

The XRD results confirmed the successful incorporation of CuO into the ZSM-5 framework without significant phase separation. BET analysis showed a moderate decrease in surface area compared to pure ZSM-5, indicating the presence of CuO within the pores.

Fig. 1 illustrates the effect of reaction temperature on product distribution. An increase in temperature from 280 °C to 320 °C resulted in higher CO₂ conversion and increased selectivity towards gasoline-range hydrocarbons (C₅₊). However, temperatures above 320 °C led to a rise in methane (CH₄) selectivity, indicating the onset of secondary cracking reactions [5].

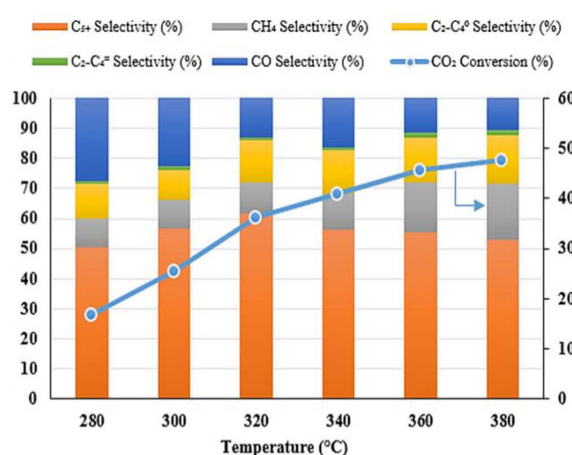


Fig. 1 The effect of reaction temperature on the distribution percentage of different hydrocarbon products (space velocity = 6.5 Lgc⁻¹ h⁻¹, pressure = 3 bar, H₂/CO₂ = 3 and reaction time = 10 h).

Fig. 2 depicts the stability of the CuO/ZSM-5 catalyst over a 95-hour reaction period. Furthermore, the catalyst maintained a steady CO₂ conversion rate of approximately 36.5% with minimal decline, demonstrating its robustness. Moreover, the slight deactivation observed over prolonged use was attributed to possible coking and metal sintering [6].

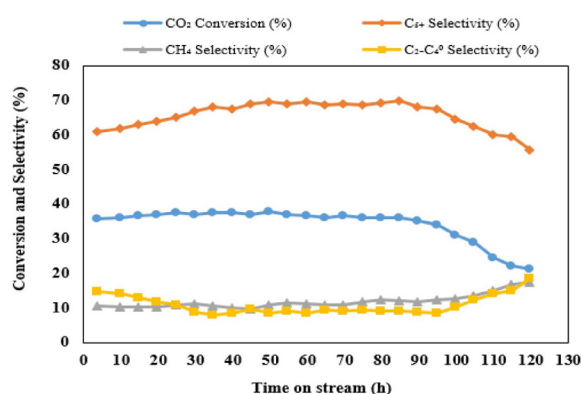


Fig. 2 Stability of catalyst. Reaction conditions: reaction temperature 320 °C, space velocity = 6.5 Lgc⁻¹ h⁻¹, pressure = 3 bar, H₂/CO₂ = 3.

Optimal catalytic activity was achieved at a reaction temperature of 320 °C and an H₂/CO₂ ratio of 3:1, maintaining these conditions for 10 hours. Under these conditions, the CO₂ conversion rate reached 36.2%, with a C₅⁺ hydrocarbon selectivity of 61.7%.

Conclusions

The study presents a promising hybrid catalyst for the

direct conversion of CO₂ to gasoline hydrocarbons. The CuO/ZSM-5 catalyst exhibits high selectivity for gasoline-range hydrocarbons under optimized conditions. Stability tests indicate the catalyst's potential for long-term use, making it a viable option for sustainable fuel production. Future work will focus on further enhancing catalyst performance and exploring the scalability of the process.

References

- Ojelade, O. A. (2023). CO₂ hydrogenation to gasoline and aromatics: mechanistic and predictive insights from DFT, DRIFTS and machine learning. *ChemPlusChem*, 88(9), e202300301. doi.org/10.1002/cplu.202300301.
- Gao, P., Zhang, L., Li, S., Zhou, Z., & Sun, Y. (2020). Novel heterogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to liquid fuels. *ACS Central Science*, 6(10), 1657-1670. doi.org/10.1021/acscentsci.0c00976.
- Song, G., Li, M., Yan, P., Nawaz, M. A., & Liu, D. (2020). High conversion to aromatics via CO₂-FT over a CO-reduced Cu-Fe₂O₃ catalyst integrated with HZSM-5. *ACS Catalysis*, 10(19), 11268-11279. doi.org/10.1021/acscatal.0c02722.
- Guan, J., Saherwala, A., Vijayakumar, V., & Pjontek, D. (2024). CO₂ Hydrogenation To Methanol In A Slurry Reactor: Catalytic Performance of CuO-enhanced In₂O₃/ZrO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(4), 1814-1825. doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03647.
- Ferraz, C. P., Tavares, M., Bordini, L. F., Garcia, M. A. S., de Almeida, J. M. A. R., Sousa-Aguiar, E. F., & Romano, P. N. (2024). Investigating the role of promoters (Ga, Nb, La, and Mg) on In₂O₃-based catalysts: Advancing on CO₂ hydrogenation to C₅⁺ hydrocarbons. *Fuel*, 358, 130234. doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130234.
- Li, W., Zhang, J., Jiang, X., Mu, M., Zhang, A., Song, C., & Guo, X. (2022). Co-promoted In₂O₃/ZrO₂ integrated with ultrathin nanosheet HZSM-5 as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation to gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(19), 6322-6332. doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00460.

ویژه نامه توسعه زنجیره فناوری های هیدروژنی

تولید مستقیم و پایدار سوخت بنزین از CO_2 و هیدروژن با استفاده از کاتالیست هیبریدی CuO/ZSM-5

مجید محمدی^۱ و مهدی صدیقی^{۲*}

۱- گروه مهندسی انرژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی قم، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه قم، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۴

چکیده

در این مقاله، یک کاتالیست هیبریدی جدید متشکل از CuO و ZSM-5 برای ساخت مستقیم هیدروکربن های بنزینی از CO_2 و هیدروژن معرفی و ارزیابی شده است. هدف از این پژوهش، بهبود کارایی و پایداری کاتالیست در تبدیل CO_2 به محصولات با ارزش افزوده و کاهش انتشار گازهای گلخانه ای است. ابتدا کاتالیست با استفاده از روش تلقیح تهیه شده و سپس ویژگی های ساختاری و شیمیایی آن با استفاده از آزمون های XRD ، جذب-واحد گاز نیتروژن، و TPD-NH_3 مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند که کاتالیست CuO/ZSM-5 قادر به تولید هیدروکربن های بنزینی با انتخاب پذیری بالا می باشد. همچنین، اثر پارامترهای عملیاتی مثل دمای واکنش و نسبت H_2/CO_2 نیز مورد بررسی قرار گرفت. شرایط عملیاتی بهینه در مدت زمان واکنش ۱۰ h، شامل دمای 320°C و نسبت مولی H_2/CO_2 برابر با ۳:۱ به دست آمد. در این شرایط بهینه، مقدار تبدیل CO_2 به $36/2\%$ و مقدار انتخاب پذیری C_5^+ به $61/7\%$ رسید. علاوه بر این، آزمایشات پایداری نشان دادند که این کاتالیست توانایی حفظ فعالیت و انتخاب پذیری خود را در مدت زمان طولانی دارد.

کلمات کلیدی: هیدروژناسیون CO_2 ، بنزین، کاتالیست هیبریدی، ZSM-5 ، دما، پایداری

مقدمه

مواد شیمیایی یا سوخت مایع با ارزش بالا روشی جذاب برای کاهش انتشار گاز گلخانه ای CO_2 در جو است و همچنین یک رویکرد پایدار برای استفاده چرخه ای از منابع کربن است. هیدروژناسیون CO_2 به محصولات مختلف C1 مانند متان، اسید فرمیک و متانول، همچنین دی متیل اتر و هیدروکربن های C_2^+ در دهه های گذشته مورد توجه گسترده ای قرار گرفته است. در سال های اخیر، تحقیقات روی هیدروژناسیون CO_2 برای ساخت الفین های سبک تر و آروماتیک ها، پیشرفت های زیادی را ایجاد کرده

برای بیش از ۲۰۰ سال، استفاده از سوخت های 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 سوخت های فسیلی منجر به انتشار مقادیر زیادی دی اکسید کربن می شود که تغییرات آب و هوایی نامطلوب را به همراه دارد. تبدیل CO_2 به

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

sedighi@qom.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5474.3439)

به هیدروکربن‌های محدوده بنزین با انتخاب‌پذیری تا ۷۸٪ منتشر کردند [۱۰]. Gao و همکاران [۵] هم کاتالیست هیبریدی In_2O_3 و HZSM-5 را ساختند که انتخاب‌پذیری هیدروکربن بنزینی بالا (۷۸/۶٪) و انتخاب‌پذیری پایین متان (۱٪) را از خود نشان داد. همچنین، گزارش شده است که کاتالیست‌های آهن با پتاسیم در ترکیب با ZSM-5 برای هیدروژناسیون CO_2 به هیدروکربن‌های بنزینی [۱۱] و آروماتیک‌ها [۱۲ و 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]، نانوصفات HZSM-5 با ضخامت‌های متفاوت ساختند که تأثیر طول کانال را بر توزیع محصول و طول عمر کاتالیست نشان دادند. به علاوه، افزودن Co به کاتالیست زئولیتی توسط آنها مورد بررسی قرار گرفت که نشان‌دهنده افزایش ۱۰٪ در تبدیل CO_2 و افزایش جزئی در انتخاب‌پذیری C_5^+ شد. آنها همچنین با تغییر طول کانال، زمان اقامت، اسیدیته و اثر تقویت‌کننده، پیشنهادهای را در مورد طراحی کاتالیست‌های مؤثر 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 ساخت 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.

است [۱]. در عین حال، با کاهش منابع نفتی و افزایش تقاضای نفت، به هیدروژناسیون CO_2 به سوخت‌های مایع (هیدروکربن‌های C_5^+) نیز توجه گسترده‌ای شده است [۲]. در حال حاضر، هیدروژناسیون CO_2 به هیدروکربن‌های C_5^+ می‌تواند از طریق واکنش اصلاح شده فیشر-تروپش^۱ (FTS) به دست آید. با این حال، هیدروکربن‌های به دست آمده از واکنش FTS همیشه از توزیع اندرسون-شولتز-فلوری^۲ (ASF) پیروی می‌کنند که طیف هیدروکربنی گسترده‌ای را نشان می‌دهد. گسترده بودن طیف مختلف محصولات، منجر به انتخاب‌پذیری 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^۳ 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 آلکیلزاسیون، الیگومریزاسیون^۴ یا واکنش‌های ایزومریزاسیون عمل می‌کند.

بررسی و مطالعه 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)^۵، امکان انتخاب شکلی ایده‌آل مانند $\text{In}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ [۵]، $\text{ZnAlO}_x/\text{HZSM-5}$ [۶]، $\text{ZnO}/\text{ZrO}_2\text{-ZSM-5}$ [۷]، $\text{nCu-Fe}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ [۸] و $\text{NaFe}/\text{ZSM-5}$ [۹] را فراهم می‌کند. گروه تحقیقاتی Sun و Ge گزارشی درباره یک کاتالیست کامپوزیتی حاوی $\text{Na-Fe}_3\text{O}_4$ و HZSM-5 برای تبدیل مستقیم CO_2

1. Fischer-Tropsch

2. Anderson-Schulz-Flory

3. Tandem

4. Oligomerization

5. Membered Ring

Yinghe تهیه شد. به منظور ساخت کاتالیست CuO/HZSM-5 از روش تلقیح استفاده گردید. ابتدا، مقدار مشخص ماده $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و HZSM-5 را در ۷۵۰ mL آب مقطر اضافه کرده و سپس به مدت ۲۰ h همزده می‌شوند. ژل حاصل را در دمای 110°C به مدت ۸ h در آون قرار داده تا کاملاً خشک شود. سپس، نمونه در دمای 500°C به مدت ۵ h در کوره قرار می‌گیرد تا عملیات تکلیس انجام شود. نمونه حاصل شامل ۵٪ وزنی CuO می‌باشد.

ارزیابی کاتالیست

تمام اندازه‌گیری‌های فرآیند هیدروژناسیون CO_2 در یک راکتور بستر ثابت انجام شد. ابتدا حدود ۲ g کاتالیست در بستر راکتور قرار داده شد. سپس پیش احیای آن با استفاده از جریان هیدروژن رقیق (۱۰٪ مولی H_2 در N_2) در 350°C به مدت ۱۲ h صورت گرفت. گاز خروجی توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز آنالیز شد که در آن CO ، CH_4 ، N_2 و CO_2 با استفاده از شناساگر TCD و هیدروکربن‌ها با استفاده از شناساگر FID شناسایی شدند. تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری محصولات با توجه به روابط زیر محاسبه شدند:

$$\text{CO}_2 \text{ Conversion} = \frac{\text{CO}_{2in} - \text{CO}_{2out}}{\text{CO}_{2in}} \times 100\% \quad (1)$$

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

$$C_n H_m \text{ Selectivity} = \frac{n C_n H_{mout}}{\text{CO}_{out} + \sum n C_n H_{mout}} \times 100\% \quad (3)$$

که در آن CO_{2in} و CO_{2out} به ترتیب نشان‌دهنده کسر مولی CO_2 در ورودی و خروجی هستند. همچنین، CO_{out} هم نشان‌دهنده کسر مولی CO در خروجی است. علاوه بر این، $C_n H_{mout}$ نشان‌دهنده مول‌های C از محصول هیدروکربنی مشخص در خروجی است.

مشخصه‌یابی

به منظور تعیین فازهای تشکیل شده و تعیین ساختار بلوری نمونه ساخته شده از آنالیز XRD استفاده شد.

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 و ۱۷]. نقش فلز مس در سازوکار واکنش به‌طور گسترده در تحقیقات ۲۰ سال گذشته مورد بحث قرار گرفته است و همچنان نیز ادامه دارد. امروزه به‌طور گسترده پذیرفته شده است که خوشه‌های مس فلزی دارای مکان‌های فعال برای واکنش ساخت متانول بر روی کاتالیست‌های مبتنی بر CuO هستند [۱۸ و ۱۹]. وجود مکان‌های فعال مس روی سطح کاتالیست، جذب شیمیایی CO_2 را افزایش می‌دهد و باعث فعال‌سازی و هیدروژناسیون آن به محصولات هدف می‌شوند. فلز مس به‌عنوان کاتالیست برای جذب و تفکیک مولکول‌های هیدروژن عمل می‌کند و واکنش آن‌ها با CO_2 را قادر می‌سازد تا محصول هدف به‌طور مؤثر تولید شود [۲۰]. از طرفی، استفاده از عناصری مانند Cu به‌عنوان کاتالیست ترجیح داده می‌شود زیرا آن‌ها از نظر زیست‌محیطی بی‌خطر، در زمین فراوان، از نظر بیولوژیکی ایمن و ارزان‌تر هستند [۲۱ و ۲۲]. این مقاله بر تولید مستقیم هیدروکربن‌های بنزینی از CO_2 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^۱ 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.

بخش تجربی

ساخت کاتالیست

زئولیت HZSM-5 با $\text{Si/Al} = 80$ ساخت شرکت شیمیایی

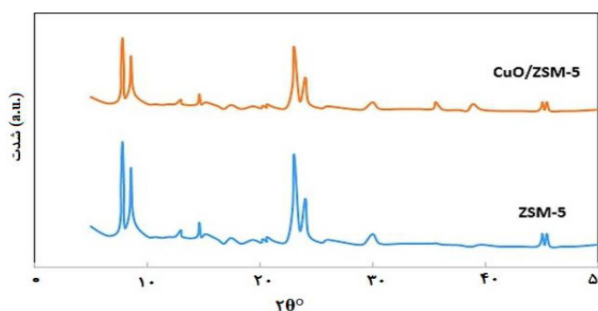
اصلاح زئولیت، شدت پیک‌های زئولیت بعد از اصلاح با CuO کاهش می‌یابد و این به دلیل تلقیح و پراکندگی نانوذرات بر روی زئولیت است. همچنین، هیچ پیکی که نشان از وجود ناخالصی در نمونه‌های ساخته شده باشد، مشاهده نشد.

نتایج و بحث

تعیین مشخصه‌یابی کاتالیست

طیف پراش پرتو 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 2θ برابر $8/2^\circ$ ، $9/4^\circ$ ، $15/7^\circ$ ، $23/4^\circ$ و $29/6^\circ$ مربوط به ZSM-5 است [۲۳] و پیک‌های پراش در 2θ برابر $36/7^\circ$ و $38/9^\circ$ مربوط به CuO است [۲۴] که در نمونه ساخته 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 بر روی زئولیت است. همچنین، هیچ پیکی که نشان از وجود ناخالصی در نمونه‌های ساخته شده باشد، مشاهده نشد. نتایج آزمون جذب-واجذب گاز نیتروژن نمونه HZSM-5 و CuO/HZSM-5 در جدول ۱ مشخص است. همان‌طور که پیدا است با افزودن CuO، مساحت سطح و شعاع میانگین حفره کاهش می‌یابد. مساحت سطح ویژه کاتالیست 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 کاتالیست اصلاح‌شده در حین فرآیند تلقیح است.

تحلیل XRD با استفاده از دستگاه پراش اشعه X مدل Bruker D8 با تابش Cu K α ($\lambda = 1/54178 \text{ \AA}$) و 30 mA انجام شد. الگوی پراش از 5° تا 50° و گام دستگاه $0/05^\circ$ در هر ثانیه است. به منظور محاسبه سطح ویژه و تخلخل نمونه ساخته شده با آزمون جذب-واجذب گاز نیتروژن^۱ از دستگاه Quantachrome ChemBET-3000 استفاده شد. این آنالیز بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (K) (۷۷) کار می‌کند. به منظور تعیین خواص اسیدی سطح کاتالیست از آزمون $\text{NH}_3\text{-TPD}$ در دستگاه مدل Micromeritics 2000 مجهز به شناساگر هدایت گرمایی (TCD) استفاده شد. روش اندازه‌گیری به این صورت است که $0/1 \text{ g}$ از نمونه کاتالیست در جریان هلیوم در دمای 500°C و به مدت یک ساعت قرار گرفت. سپس تا دمای 150°C سرد شد و به مدت 1 h در معرض جریان آمونیاک (30 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 10° بر دقیقه تا 600°C افزایش یافت و میزان دفع آمونیاک در این محدوده دمایی اندازه‌گیری شد. همان‌طور که از شکل مشخص است پیک‌های پراش در 2θ برابر $8/2^\circ$ ، $9/4^\circ$ ، $15/7^\circ$ ، $23/4^\circ$ و $29/6^\circ$ مربوط به ZSM-5 است [۲۳] و پیک‌های پراش در 2θ برابر $36/7^\circ$ و $38/9^\circ$ مربوط به CuO است [۲۴] که در نمونه ساخته شده ظاهر شده‌اند. از شکل مشخص است که بعد از



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی X برای کاتالیست ساخته شده

جدول ۱ خصوصیات بافتی کاتالیست‌ها

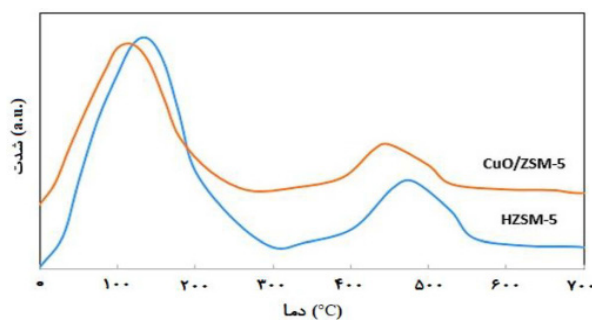
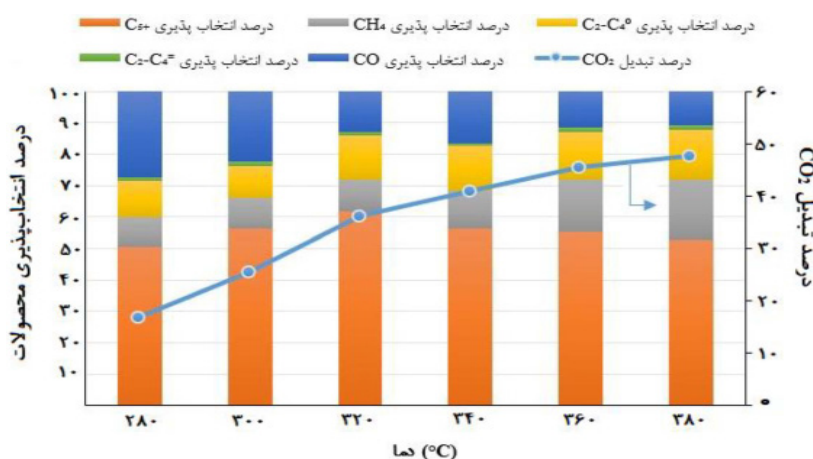
کاتالیست	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{external} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D (nm)
HZSM-5	۴۲۲	۳۶۴	۵۸	۰/۳۲۵	۱/۸۲
CuO/HZSM-5	۲۸۵	۲۴۲	۴۳	۰/۲۷۵	۱/۴۸

تبدیل CO_2 به‌طور یکنواخت از $۱۶/۸$ به $۴۷/۷$ افزایش می‌یابد. این به‌دلیل آن است که دماهای بالاتر به نفع سینتیک واکنش هیدروژناسیون CO_2 است و سرعت فعال‌سازی و تبدیل CO_2 را افزایش می‌دهد [۲۵]. با این حال، انتخاب‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های C_5^+ دارای مقدار بیشینه است و ابتدا افزایش می‌یابد و سپس با افزایش دما کاهش می‌یابد. بیشترین انتخاب‌پذیری C_5^+ با $۶۱/۷$ در دمای ۳۲۰°C مشاهده می‌شود. این امر عمدتاً به دو دلیل توضیح داده می‌شود: (۱) از یک طرف، تشکیل محصولات میانی الفین‌های سبک از هیدروژناسیون 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 [۲۶]. دمای بهینه ۳۲۰°C توازن مناسبی را برای حداکثرسازی عملکرد محصولات C_5^+ در محدوده بنزین فراهم می‌کند. همچنین با توجه به شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دمای واکنش از ۲۸۰°C به ۳۸۰°C ، انتخاب‌پذیری CO به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. در دمای پایین‌تر، واکنش هیدروژناسیون دی‌اکسیدکربن از نظر ترمودینامیکی محدود شده و منجر به تجمع CO به‌عنوان محصول میانی از واکنش جابه‌جایی معکوس آب-گاز (RWGS) می‌شود. با افزایش دما، سینتیک واکنش بهبود می‌یابد و واکنش‌های متعاقب برای تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر به‌طور مؤثرتری رخ می‌دهند، در نتیجه انتخاب‌پذیری CO کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، انتخاب‌پذیری CH_4 رفتار پیچیده‌تری از خود نسبت به تغییرات دما نشان داد. در ابتدا، از دمای واکنش ۲۸۰°C به ۳۲۰°C ، انتخاب CH_4 کمی افزایش می‌یابد.

روند کاهشی در حجم حفرات نیز مشخص است. شکل ۲ نتایج آنالیز 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°C – 200°C) و بالا (350°C – 550°C) ظاهر می‌شوند که به‌ترتیب مربوط به سایت‌های اسیدی ضعیف و قوی هستند. پیک ظاهر شده در دمای بالاتر مربوط به دفع 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 به‌دلیل برهم‌کنش CuO با سایت‌های اسیدی ZSM-5 است که منجر به کاهش 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.

تأثیر دمای واکنش

شکل ۳ اثر دمای واکنش بر درصد توزیع محصولات مختلف هیدروکربنی را در شرایط سرعت فضایی $(\text{SV}) = 6/5 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ، فشار = ۳ bar، نسبت $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ و زمان واکنش ۱۰ h نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳، با افزایش دمای واکنش از ۲۸۰°C به ۳۸۰°C ،

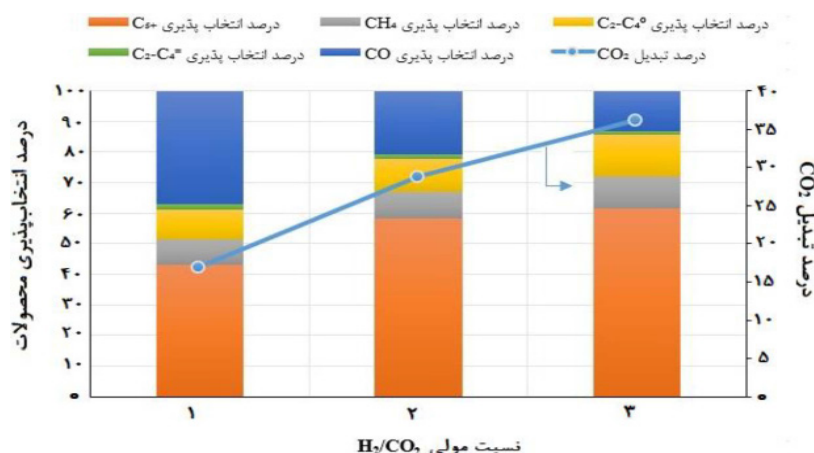
شکل ۲ الگوی NH_3 -TPD برای کاتالیست ساخته شدهشکل ۳ اثر دمای واکنش بر درصد توزیع محصولات هیدروکربنی (سرعت فضایی $(\text{SV}) = 6/5 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ، فشار = ۳ bar، نسبت $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ و زمان واکنش ۱۰ h)

تبدیل دی اکسید کربن به طور قابل توجهی از ۱۷/۴٪ به ۳۶/۲٪ افزایش می یابد و انتخاب پذیری C_3^+ نیز از ۴۳/۳٪ به ۶۱/۷٪ افزایش می یابد. نسبت H_2/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 H_2/CO_2 برابر با ۳ امکان استفاده مؤثر 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 مولی H_2/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 CO_2 را افزایش می دهد و مانع تجمع CO می شود [۲۸].

دلیل این امر شکل گیری ترجیحی آلکان های سبک تر مانند CH_4 به عنوان محصولات اولیه هیدروژناسیون CO_2 در دماهای پایین تر می باشد. با این حال، با افزایش بیشتر دما از 320°C به 380°C ، انتخاب پذیری CH_4 شروع به افزایش شدیدتر می کند. این نشان می دهد که در این دماهای بالاتر، واکنش های کراکینگ/هیدروژنولیز غالب می شوند که منجر به افزایش تولید متان از تجزیه هیدروکربن های با زنجیره طولانی تر می شود [۲۷].

تأثیر نسبت مولی H_2/CO_2

شکل ۴ اثر نسبت H_2/CO_2 بر درصد توزیع محصولات مختلف هیدروکربنی را در شرایط سرعت فضایی (SV) $= 6/5 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ، دمای واکنش $= 320^\circ\text{C}$ ، فشار = ۳ bar، زمان واکنش ۱۰ h نشان می دهد. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، بین نسبت H_2/CO_2 و عملکرد کلی کاتالیست، توازن مثبتی وجود دارد. با افزایش نسبت مولی H_2/CO_2 از ۱ به ۳،



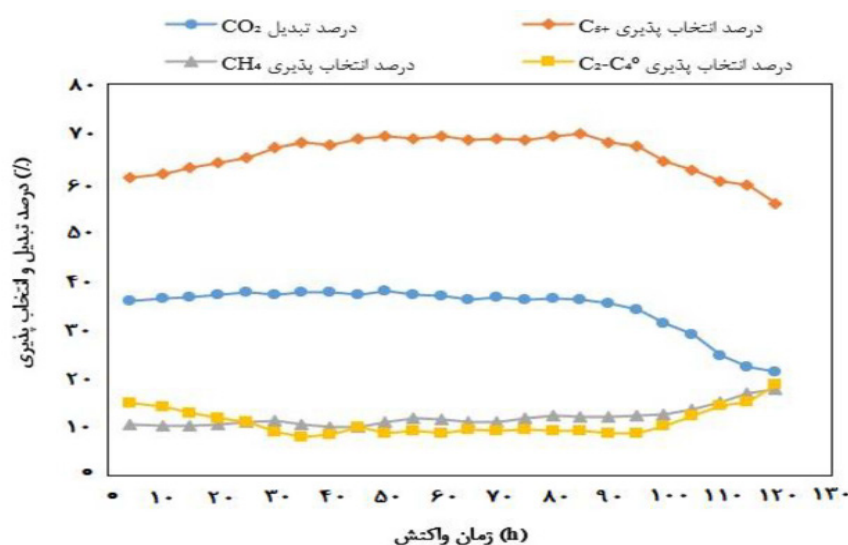
شکل ۴ اثر نسبت مولی H_2/CO_2 بر درصد توزیع محصولات هیدروکربنی (دمای واکنش = $320^\circ C$ ، سرعت فضایی $(SV) = 6/5 \text{ Lg}_{cat}^{-1} h^{-1}$ ، فشار = ۳ bar و زمان واکنش ۱۰ h)

ثابت باقی مانده و در حدود ۳۶/۵٪ می باشد. این نشان دهنده پایداری خوب کاتالیست است. در ابتدای واکنش، انتخاب پذیری C_5^+ در حدود ۶۱٪ است که نشان دهنده عملکرد مناسب کاتالیست در تولید محصول هدف می باشد. سپس با گذشت زمان واکنش، انتخاب پذیری C_5^+ و همچنین درصد تبدیل CO_2 به طور چشم گیری کاهش می یابند، درحالی که انتخاب پذیری متان و هیدروکربن های سبک (C_2-C_4) افزایش می یابد. این امر نشان دهنده کاهش عملکرد کاتالیست است که باعث افزایش واکنش های جانبی شده و تولید محصولات نامطلوب را افزایش می دهد. کاتالیست به طور قابل توجهی پس از ۹۵ h واکنش غیرفعال می شود. این امر به دلیل عوامل مختلفی مانند کک سازی، رسوب فلزات سنگین یا مسدود شدن منافذ کاتالیست می تواند رخ دهد [۱۵]. با توجه به این نمودار، مشخص است که کاتالیست CuO/HZSM-5 در طی ۹۵ h ابتدایی، عملکرد قابل قبولی دارد، اما پس از این مدت، فعالیت آن به تدریج کاهش یافته و در نهایت به میزان قابل توجهی غیرفعال می شود. لذا، برای عملیات طولانی مدت، نیاز به بررسی روش های احیا و بهبود پایداری کاتالیست نیز وجود دارد.

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 CH_4 با افزایش نسبت H_2/CO_2 با شیب خیلی کمی افزایش می یابد. عامل کلیدی مؤثر بر انتخاب پذیری CH_4 ، تعادل بین واکنش RWGS و واکنش های هیدروژناسیون بعدی است. این فرآیندها از یک سو CO را به عنوان واسطه تولید می کنند و از سوی دیگر، بسته به شرایط، می توانند منجر به تشکیل متان یا هیدروکربن های سنگین تر شوند. در نسبت H_2/CO_2 پایین تر، واکنش RWGS غالب تر است و هیدروژناسیون مستقیم به CH_4 را سرکوب می کند. همان طور که نسبت H_2/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 CH_4 می شود [۲۹].

پایداری کاتالیست

شکل ۵ عملکرد طول عمر کاتالیست را در شرایط بهینه عملیاتی (دمای واکنش $320^\circ C$ ، سرعت فضایی $6/5 \text{ Lg}_{cat}^{-1} h^{-1}$ ، فشار ۳ bar و نسبت $H_2/CO_2 = 3$) نشان می دهد. راندمان تبدیل دی اکسید کربن در طول ۹۵ h آزمایش، تقریباً



شکل ۵ پایداری کاتالیست

نتیجه گیری

در این مقاله، کاتالیست هیبریدی کارآمد CuO/HZSM-5 برای تولید مستقیم بنزین از هیدروژناسیون CO_2 طراحی و ساخته شد. نتایج این پژوهش نشان داد که این کاتالیست می‌تواند به‌طور مؤثری CO_2 را به هیدروکربن‌های بنزینی تبدیل کند. در آزمون‌های مشخصه‌یابی سطح، آنالیز 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°C و نسبت مولی H_2/CO_2 برابر با ۳:۱)، مقدار تبدیل CO_2 به $36/2\%$ و مقدار انتخاب‌پذیری C_5^+ به $61/7\%$ رسید. همچنین آزمایشات پایداری به‌وضوح تأیید کردند که کاتالیست مورد بحث، در طول مدت زمان واکنش طولانی، توانایی حفظ عملکرد و انتخاب‌پذیری خود را

داراست. به بیان دیگر، این کاتالیست، علاوه‌براینکه 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°C ، سرعت فضایی $6/5 \text{ Lg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ، فشار ۳ bar و نسبت مولی H_2/CO_2 برابر با ۳ است، راندمان تبدیل CO_2 در طول ۹۵ h ثابت و در حدود $36/5\%$ باقی‌مانده است. اما با گذشت زمان، مشاهده می‌شود که عملکرد کاتالیست به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است که این ممکن است به‌دلیل عواملی همچون کک‌سازی یا رسوب فلزات سنگین باشد. در نتیجه با توجه به پایداری بالای کاتالیست، می‌توان این دست آورد را به‌عنوان یک رویکرد نوین و پایدار برای کاهش گاز گلخانه‌ای CO_2 و تولید سوخت‌هایی با ارزش افزوده بالا مطرح کرد.

مراجع

- [1]. Ojelade, O. A. (2023). CO_2 hydrogenation to gasoline and aromatics: mechanistic and predictive insights from DFT, DRIFTS and machine learning. *ChemPlusChem*, 88(9), e202300301. doi.org/10.1002/cplu.202300301.
- [2]. Martín, N., & Cirujano, F. G. (2022). Multifunctional heterogeneous catalysts for the tandem CO_2 hydrogenation-Fischer Tropsch synthesis of gasoline. *Journal of CO_2 Utilization*, 65, 102176. doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102176.
- [3]. Gao, P., Zhang, L., Li, S., Zhou, Z., & Sun, Y. (2020). Novel heterogeneous catalysts for CO_2 hydrogenation to liquid fuels. *ACS Central Science*, 6(10), 1657-1670. doi.org/10.1021/acscentsci.0c00976.
- [4]. Dokania, A., Ould-Chikh, S., Ramirez, A., Cerrillo, J. L., Aguilar, A., Russkikh, A., Alkhalaf, A., Hita, I., Bavykina, A., Shterk, G. & Gascon, J. (2021). Designing a multifunctional catalyst for the direct production of gasoline-range isoparaffins from CO_2 . *JACS Au*, 1(11), 1961-1974..

- [5]. Gao, P., Li, S., Bu, X., Dang, S., Liu, Z., Wang, H., Zhong, L., Qiu, M., Yang, C., Cai, J. and Wei, W. & Sun, Y. (2017). Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. *Nature Chemistry*, 9(10), 1019-1024..
- [6]. Ni, Y., Chen, Z., Fu, Y., Liu, Y., Zhu, W., & Liu, Z. (2018). Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics. *Nature Communications*, 9(1), 3457.
- [7]. Zhang, X., Zhang, A., Jiang, X., Zhu, J., Liu, J., Li, J., Li, J., Zhang, G., Song, C. & Guo, X. (2019). Utilization of CO₂ for aromatics production over ZnO/ZrO₂-ZSM-5 tandem catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, 29, 140-145. doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.002.
- [8]. Song, G., Li, M., Yan, P., Nawaz, M. A., & Liu, D. (2020). High conversion to aromatics via CO₂-FT over a CO-reduced Cu-Fe₂O₃ catalyst integrated with HZSM-5. *ACS Catalysis*, 10(19), 11268-11279. doi.org/10.1021/acscatal.0c02722.
- [9]. Wei, J., Yao, R., Ge, Q., Xu, D., Fang, C., Zhang, J., Xu, H. & Sun, J. (2021). Precisely regulating Brønsted acid sites to promote the synthesis of light aromatics via CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 283, 119648. doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119648.
- [10]. Wei, J., Ge, Q., Yao, R., Wen, Z., Fang, C., Guo, L., Xu, H. & Sun, J. (2017). Directly converting CO₂ into a gasoline fuel. *Nature Communications*, 8(1), 15174.
- [11]. Geng, S., Jiang, F., Xu, Y., & Liu, X. (2016). Iron-based Fischer–Tropsch synthesis for the efficient conversion of carbon dioxide into Isoparaffins. *ChemCatChem*, 8(7), 1303-1307. doi.org/10.1002/cctc.201600058.
- [12]. Dai, C., Zhao, X., Hu, B., Zhang, J., Hao, Q., Chen, H., Guo, X. & Ma, X. (2020). Hydrogenation of CO₂ to aromatics over Fe–K/alkaline Al₂O₃ and P/ZSM-5 tandem catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(43), 19194-19202. doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03598.
- [13]. Ramirez, A., Dutta Chowdhury, A., Dokania, A., Cnudde, P., Caglayan, M., Yarulina, I., Abou-Hamad, E., Gevers, L., Ould-Chikh, S., De Wispelaere, K. & Gascon, J. (2019). Effect of zeolite topology and reactor configuration on the direct conversion of CO₂ to light olefins and aromatics. *ACS catalysis*, 9(7), 6320-6334. doi.org/10.1021/acscatal.9b01466.
- [14]. Shang, X., Liu, G., Su, X., Huang, Y., & Zhang, T. (2023). A review of the recent progress on direct heterogeneous catalytic CO₂ hydrogenation to gasoline-range hydrocarbons. *EES Catalysis*, 1(4), 353-368. doi: 10.1039/D3EY00026E.
- [15]. Li, W., Zhang, J., Jiang, X., Mu, M., Zhang, A., Song, C., & Guo, X. (2022). Co-promoted In₂O₃/ZrO₂ integrated with ultrathin nanosheet HZSM-5 as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation to gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(19), 6322-6332. doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00460.
- [16]. Wang, X., Yang, G., Zhang, J., Song, F., Wu, Y., Zhang, T., Zhang, Q., Tsubaki, N. & Tan, Y. (2019). Macroscopic assembly style of catalysts significantly determining their efficiency for converting CO₂ to gasoline. *Catalysis Science & Technology*, 9(19), 5401-5412. doi.org/10.1039/C9CY01470E.
- [17]. Wang, X., Zeng, C., Gong, N., Zhang, T., Wu, Y., Zhang, J., Wu, Y., Zhang, J., Song, F., Yang, G. & Tan, Y. (2021). Effective suppression of CO selectivity for CO₂ hydrogenation to high-quality gasoline. *Acs Catalysis*, 11(3), 1528-1547. doi.org/10.1021/acscatal.0c04155.
- [18]. Guan, J., Saherwala, A., Vijayakumar, V., & Pjontek, D. (2024). CO₂ Hydrogenation To methanol in a slurry reactor: catalytic performance of CuO-enhanced In₂O₃/ZrO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(4), 1814-1825. doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03647.
- [19]. Liang, Y., Mao, D., Guo, X., Yu, J., Wu, G., & Ma, Z. (2021). Solvothermal preparation of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 121, 81-91. doi.org/10.1016/j.jtice.2021.03.049.
- [20]. Spadaro, L., Santoro, M., Palella, A., & Arena, F. (2017). Hydrogen utilization in green fuel synthesis via CO₂ conversion to methanol over new Cu-based catalysts. *ChemEngineering*, 1(2), 19. doi.org/10.3390/chemengineering1020019.
- [21]. Rajendran, K., Pandurangan, N., Vinod, C. P., Khan, T. S., Gupta, S., Haider, M. A., & Jagadeesan, D. (2021). CuO as a reactive and reusable reagent for the hydrogenation of nitroarenes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120417. doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120417.
- [22]. Xia, Z., Li, Y., Wu, J., Huang, Y. C., Zhao, W., Lu, Y., Pan, Y., Yue, X., Wang, Y., Dong, C.L. & Zou, Y. (2022). Promoting the electrochemical hydrogenation of furfural by synergistic Cu⁰– Cu⁺ active sites. *Science China Chemistry*, 65(12), 2588-2595.
- [23]. Haghighi, M., Rahmani, F., Dehghani, R., Tehrani, A. M., & Miranzadeh, M. B. (2017). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solution over ZnO/HZSM-5 nanocomposite: optimization of ZnO loading and process conditions. *Desalination and water treatment*, 58, 168-180. doi.org/10.5004/dwt.2017.0145.
- [24]. Moradi, A., Khamforoush, M., Rahmani, F., & Ajamein, H. (2023). Synthesis of 0D/1D electrospun titania nanofibers incorporating CuO nanoparticles for tetracycline photodegradation and modeling and optimization

- of the removal process. *Materials Science and Engineering: B*, 297, 116711. doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116711.
- [25]. Albrecht, M., Rodemerck, U., Schneider, M., Bröring, M., Baabe, D., & Kondratenko, E. V. (2017). Unexpectedly efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 119-126. doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.017.
- [26]. Cai, D., Wang, Q., Jia, Z., Ma, Y., Cui, Y., Muhammad, U., Wang, Y., Qian, W. & Wei, F. (2016). Equilibrium analysis of methylbenzene intermediates for a methanol-to-olefins process. *Catalysis Science & Technology*, 6(5), 1297-1301. doi.org/10.1039/C6CY00059B.
- [27]. Ferraz, C. P., Tavares, M., Bordini, L. F., Garcia, M. A. S., de Almeida, J. M. A. R., Sousa-Aguiar, E. F., & Romano, P. N. (2024). Investigating the role of promoters (Ga, Nb, La, and Mg) on In₂O₃-based catalysts: Advancing on CO₂ hydrogenation to C₅₊ hydrocarbons. *Fuel*, 358, 130234. doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130234.
- [28]. Sedighi, M., & Mohammadi, M. (2020). CO₂ hydrogenation to light olefins over Cu-CeO₂/SAPO-34 catalysts: Product distribution and optimization. *Journal of CO₂ Utilization*, 35, 236-244. doi.org/10.1016/j.jcou.2019.10.002.
- [29]. Ghasemi, M., Mohammadi, M., & Sedighi, M. (2020). Sustainable production of light olefins from greenhouse gas CO₂ over SAPO-34 supported modified cerium oxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 297, 110029. doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110029.