



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Liquefied Gas Using Copper Nanoparticle-Modified ZSM-5: Investigation of Process Activity and Stability

Mehdi Sedighi , Abbas Hashemizadeh *

Chemical Engineering Department, University of Qom, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 30/Sep/2025

Revised: 02/Dec/2025

Accepted: 04/Dec/2025

Keywords:Carbon dioxide (CO₂),
Catalyst,
Hydrogenation,
Zeolite,
Residence time.

ABSTRACT

This study explores the thermochemical conversion of carbon dioxide into liquefied petroleum gas (LPG) as a sustainable strategy for carbon capture and utilization. The process employs catalytic hydrogenation over a Cu/ZSM-5 catalyst, with key reaction parameters—including temperature and residence time—systematically optimized. Under optimal conditions of 410 °C and a residence time of 10 g h⁻¹ mol⁻¹, a CO₂ conversion of 25.8% and an LPG selectivity of 66.9% were achieved, with the primary products being propane and butane. Results reveal that higher reaction temperatures enhance CO₂ conversion but simultaneously increase the undesired formation of CO via the reverse water–gas shift reaction, underscoring the importance of precise temperature control. Overall, the findings highlight thermochemical CO₂ conversion as a promising pathway for renewable LPG production, with significant potential to support cleaner energy systems and reduce greenhouse gas emissions. These insights contribute to the advancement of sustainable fuel technologies and the integration of carbon-neutral solutions into the energy sector.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.38646.2385>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)* .Corresponding author: Assistant Professor of Chemical Engineering. E-mail address: hashemizadeh@qom.ac.ir

How to cite this article: Sedighi, M., & Hashemizadeh, A. (2025). Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Liquefied Gas Using Copper Nanoparticle-Modified ZSM-5: Investigation of Process Activity and Stability. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 183-194. (in Persian)

تبدیل کاتالیستی کربن دی اکسید به گاز مایع با استفاده از ZSM-5 اصلاح شده با نانو

ذرات مس: بررسی فعالیت و پایداری فرایند

مهدی صدیقی، عباس هاشمی زاده*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه قم، قم، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۷/۰۸ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۹/۱۱ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۹/۱۳	این مطالعه به بررسی تبدیل ترموشیمیایی کربن دی اکسید به گاز مایع نفتی (LPG) به عنوان یک رویکرد پایدار برای جذب و بهره برداری از کربن می پردازد. در این پژوهش، فرآیند هیدروژناسیون کاتالیزوری CO ₂ بر روی کاتالیزور Cu/ZSM-5 مورد مطالعه قرار گرفت و پارامترهای کلیدی واکنش شامل دما و زمان ماند به صورت سیستماتیک بهینه سازی شدند. در شرایط بهینه شامل دمای ۴۱۰ °C و زمان ماند ۱ g.h.mol ⁻¹ ، ۱۰٪ تبدیل CO ₂ به ۲۹/۶٪ و گزینش پذیری به LPG به ۶۶/۹٪ رسید که عمدتاً متشکل از پروپان و بوتان بود. نتایج نشان داد که افزایش دما موجب بهبود تبدیل CO ₂ می شود، اما تولید ناخواسته CO را از طریق واکنش شیفت آب-گاز معکوس (RWGS) به طور قابل توجهی افزایش می دهد که بر ضرورت کنترل دقیق دما تأکید می کند. این تحقیق پتانسیل بالای تبدیل ترموشیمیایی CO ₂ به LPG تجدیدپذیر را برجسته می سازد و گامی مهم در جهت دستیابی به سیستم های انرژی پاک تر و کاهش انتشار گازهای گلخانه ای به شمار می رود. یافته های حاضر بینش های ارزشمندی برای توسعه فناوری های سوخت پایدار و یکپارچه سازی راهکارهای کربن خنثی در بخش انرژی ارائه می دهند.
کلمات کلیدی: کربن دی اکسید، کاتالیزر، هیدروژناسیون، ژئولیت، پایداری.	
DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2025.38646.2385	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)	

۱- مقدمه

افزایش شدید غلظت کربن دی اکسید در جو، که ناشی از فعالیت های انسانی همچون احتراق سوخت های فسیلی و فرآیندهای صنعتی است، به عنوان یکی از مهم ترین نگرانی های زیست محیطی مطرح شده است، زیرا تأثیر قابل توجهی بر گرمایش جهانی و تغییرات اقلیمی دارد. کاهش انتشار CO₂ نه تنها برای پایداری محیط زیست، بلکه برای تقویت تاب آوری اقتصادی از طریق کاهش وابستگی به منابع محدود سوخت های فسیلی نیز ضروری است [۱]. یکی از راهبردهای مدیریت ترکیبات تبدیل آنها به سایر مواد ارزشمندتر با استفاده از کاتالیست است [۲-۴]. در این راستا، تبدیل CO₂ به مواد شیمیایی ارزشمند و حامل های انرژی، نمایانگر رویکردی دوگانه برای مقابله با چالش های محیط زیستی و اقتصادی است. از میان استراتژی های مختلفی که مورد بررسی قرار گرفته اند، فرآیندهای ترموشیمیایی به دلیل توانایی خود در تبدیل CO₂ به محصولات با ارزش بالا مانند گاز مایع (LPG) از طریق واکنش هایی که از گرما و مکانیسم های کاتالیزی بهره می برند، توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده اند. این فرآیندها به ویژه دارای مزیت های بسیاری هستند؛ زیرا می توانند با منابع انرژی تجدیدپذیر یکپارچه شوند، از انرژی مازاد بهره برداری کنند و به طور هم زمان بازیافت کربن را نیز محقق سازند [۵، ۶].

روش‌های ترموشیمیایی برای تبدیل CO_2 بر اصول بنیادین ترمودینامیک و سینتیک مبتنی هستند و شامل واکنش‌های در دمای بالا می‌شوند که تجزیه و سپس ترکیب دوباره مولکول‌های CO_2 با سایر واکنشگرها، مانند هیدروژن یا متان، را برای تشکیل هیدروکربن‌هایی همچون LPG تسهیل می‌کنند [۷]. فرآیندهای کلیدی شامل: اصلاح خشک متان، واکنش‌های معکوس تغییر گاز آب و سنتز فیشر-تروپش هستند که هر کدام مسیرهای متمایزی برای سنتز سوخت‌های هیدروکربنی ارائه می‌دهند. دماهای بالای مورد نیاز برای این واکنش‌ها سرعت واکنش و تبدیل‌های تعادلی را افزایش داده و آنها را تحت شرایط بهینه بسیار کارآمد می‌سازند. علاوه بر این، این روش‌ها از استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن بهره‌مند می‌شوند که انرژی‌های فعال‌سازی را کاهش داده و گزینش‌پذیری به سمت محصولات مورد نظر را بهبود می‌بخشند. با وجود این مزایا، تبدیل ترموشیمیایی CO_2 همچنان حوزه‌ای فعال از پژوهش است؛ زیرا با چالش‌هایی نظیر انرژی‌بر بودن فرآیندها، نیاز به کاتالیزورهای پایدار و مقرون‌به‌صرفه، و لزوم کنترل دقیق شرایط واکنش برای بیشینه‌سازی عملکرد و کمینه‌سازی محصولات جانبی ناخواسته روبه‌روست. پیشرفت‌های اخیر در این حوزه عمدتاً بر بهبود طراحی کاتالیزورها، کاوش پیکربندی‌های نوین راکتورها و یکپارچه‌سازی سامانه‌های انرژی تجدیدپذیر برای کاهش ردپای کربن کلی فرآیندهای ترموشیمیایی متمرکز بوده‌اند. برای نمونه، نوآوری‌های اخیر در کاتالیزورهای نانوساختار و مواد هیبریدی، بهبود چشمگیری در فعالیت کاتالیزوری و پایداری طولانی‌مدت آنها به همراه داشته است [۸]، در حالی که چرخه‌های ترموشیمیایی با محرک خورشیدی پتانسیل خود برای عملیات پایدار را به نمایش گذاشته‌اند. با این حال، چالش‌های عمده‌ای مانند مقیاس‌پذیری یافته‌های آزمایشگاهی، امکان‌پذیری اقتصادی استقرار در مقیاس وسیع، و دوام بلندمدت مواد در شرایط عملیاتی سخت باقی مانده‌اند. رفع این چالش‌ها برای تحقق کامل پتانسیل تبدیل ترموشیمیایی CO_2 به عنوان یک استراتژی قابل قبول برای تولید LPG و سایر سوخت‌های مصنوعی ضروری است [۹].

منگ و همکاران [۱۰] به بررسی افزایش گزینش‌پذیری محصولات هدف در هیدروژناسیون CO_2 پرداختند. با این حال، این موضوع همچنان برای کاتالیست‌های مبتنی بر آهن به دلیل محدودیت توزیع ASF چالش برانگیز باقی مانده است. در این پژوهش، یک کاتالیست تاندم (دوگانه) متشکل از ماده دوفلزی Fe-Al و زئولیت اصلاح‌شده SSZ-13 ساخته شده است که تبدیل کارآمد CO_2 به گاز مایع نفتی (LPG) را امکان‌پذیر می‌کند. با تعادل بخشی بین جذب CO_2 و کربنیزه شدن آهن، ترکیب $\text{K}-2\text{FeAl}$ با نسبت Fe/Al برابر با ۲، بالاترین میزان تبدیل CO_2 و گزینش‌پذیری به اولفین‌های سبک را از خود نشان داد. پس از مخلوط کردن بیشتر با زئولیت HSSZ-13، اولفین‌های تولیدشده تحت واکنش‌های کراکینگ و هیدروژناسیون قرار گرفته و در نتیجه محصولات عمدتاً به پروپان و بوتان متمرکز می‌شوند. سیستم بهینه‌شده موفق به دستیابی به ۵۱/۷ درصد گزینش‌پذیری به گاز مایع نفتی (LPG) در نرخ تبدیل CO_2 برابر با ۴۷/۳ درصد شد و بازده به ۱۴۱/۱ گرم بر کیلوگرم کاتالیست در ساعت رسید که از تمام کاتالیست‌های سنتی مبتنی بر مسیر متانول گزارش‌شده تاکنون فراتر است. از طرفی کاتالیست‌های مبتنی بر مس نیز ظرفیت بالایی در فرآیندهای تبدیل دارند [۱۱، ۱۲]. در مطالعه ای، ژانگ و همکاران [۱۳] به مطالعه استفاده از کاتالیزورهای

دوکاره که ترکیب سنتز متانول و اجزای ژئولیتی را در بر می گیرند، به طور هوشمندانه‌ای برای هیدروژناسیون CO_2 به گاز مایع نفتی (LPG) در حال گسترش بوده است. با این حال، چنین کاتالیزورهایی در این واکنش به دلیل ناهماهنگی بین دو جزء، کارایی کاتالیزوری پایینی از خود نشان داده‌اند. در این مطالعه، یک استراتژی کارآمد از طریق پوشش فیزیکی ژئولیت β بر روی کاتالیزور متانول CuZnAl به انجام رسید که منجر به ایجاد یک کاتالیزور پوششی هسته-پوسته با ضخامت پوسته قابل کنترل شد، که با نام $\text{CuZnAl}@ \beta$ شناخته می‌شود. نتایج مشخصه‌یابی جامع نشان می‌دهد که ساختار میکروجفت‌شونده بین مراکز فعال متانول و مراکز اسیدی ژئولیت به طور منطقی و موفق طراحی شده است. در نتیجه، این کاتالیزورهای کپسولی ژئولیتی بهبود چشمگیری در گزینش‌پذیری به سمت LPG از خود نشان دادند. به همین دلیل، کاتالیزور $\text{CuZnAl}@ \beta$ به گزینش‌پذیری بالایی برای LPG معادل ۷۷/۹٪ همراه با تبدیل CO_2 به میزان ۲۱/۳٪ در فشار واکنش ۲/۰ مگاپاسکال و دمای ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد دست یافت.

تبدیل ترموشیمیایی کربن دی‌اکسید به گاز مایع با چالش‌های مهمی روبرو است. از نظر فنی، گزینش‌پذیری پایین برای پارافین‌های پروپان و بوتان منجر به بازدهی متوسط (۱۰٪-۳۰٪) می‌شود و اغلب الفین‌ها و متان محصولات غالب هستند. غیرفعال شدن کاتالیزور به دلیل رسوب کربن، مسمومیت، قابلیت اطمینان فرآیند را بیشتر کاهش می‌دهد [۱۴]. از نظر کارایی، تقاضای بالای انرژی برای واکنش‌های دمای بالا (۲۵۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد) و تولید هیدروژن، که معمولاً از منابع فسیلی تامین می‌شود، کارایی کلی فرآیند را محدود می‌کند. از نظر زیست‌محیطی، اتکا به هیدروژن غیرقابل تجدید، بی‌طرفی کربن را تضعیف می‌کند و تشکیل محصولات جانبی (مانند CO ، CH_4) نیازمند مدیریت بیشتر برای به حداقل رساندن انتشار گازها است. این موانع، نیاز به کاتالیزورهای بهبودیافته، ادغام هیدروژن تجدیدپذیر و بهینه‌سازی فرآیند را برای افزایش بازدهی LPG و پایداری برجسته می‌کنند [۱۶، ۱۵].

هدف از این مقاله بررسی امکان‌پذیری و بهینه‌سازی تبدیل CO_2 به LPG با استفاده از روش ترموشیمیایی و کاتالیست Cu/ZSM-5 است. به طور خاص، این تحقیق بر ارزیابی عملکرد کاتالیزورهای مهندسی‌شده، بهینه‌سازی پارامترهای واکنش برای دستیابی به گزینش‌پذیری و عملکرد بالا، و ارزیابی کارایی انرژی و تأثیرات زیست‌محیطی فرآیند پیشنهادی تمرکز دارد. نوآوری اصلی این پژوهش در طراحی و به کارگیری موفق یک کاتالیست دوکاره ساده و مقرون‌به‌صرفه Cu/ZSM-5 (با بارگذاری تنها ۵ درصد وزنی مس) برای تبدیل مستقیم CO_2 به گاز مایع (LPG) از طریق مسیر متانول-محور است که بدون نیاز به افزودنی‌های پیچیده (مانند Zn، Zr یا پروموتورهای قلیایی) یا ساختارهای کپسولی/هسته-پوسته گران‌قیمت، به گزینش‌پذیری بسیار بالا به‌سوی LPG و تبدیل پایدار CO_2 در شرایط ملایم دست یافته است. این عملکرد در مقایسه با کاتالیست‌های دوجزئی ترکیبی CuZnZr/ZSM-5 یا کاتالیست‌های تاندم بر پایه آهن، با هزینه سنتز به مراتب کمتر و پایداری طولانی‌مدت مناسب به‌دست آمده است. همچنین برای نخستین بار انرژی فعال‌سازی ظاهری مسیر متانولی روی سیستم تک‌فازی Cu/ZSM-5

گزارش شده که تأیید تجربی بر برتری سینتیکی این مسیر نسبت به مسیر فیشر-تروپش مستقیم در حضور کاتالیست‌های مبتنی بر مس دارد. این نتایج، Cu/ZSM-5 ساده را به عنوان گزینه‌ای بسیار جذاب برای مقیاس‌پذیری صنعتی و تجاری‌سازی فرآیند تولید LPG از CO₂ و هیدروژن تجدیدپذیر معرفی می‌کند.

۲- سنتز کاتالیست

زئولیت ZSM-5 با نسبت مولی SiO₂/Al₂O₃ برابر با ۳۰ از شرکت چینی Nano port Co. Ltd. (Shenzhen) تهیه شد. مساحت سطح این زئولیت ۴۵۰ m²/g می‌باشد. پیش‌ماده‌ی مس، یون‌های مس را فراهم می‌کند که در ساختار ZSM-5 یا روی آن قرار می‌گیرند. نیترات مس (Cu(NO₃)₂.3H₂O) ، با خلوص ۹۹٪ در آب دی‌یونیزه حل می‌شود تا محلولی با غلظت ۰/۲۵ مولار تهیه شود. محلول را به مدت ۴۵ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده می‌شود تا از انحلال کامل آن اطمینان حاصل شود. اصلاح زئولیت به روش تلقیح مرطوب انجام شد. پودر ZSM-5 کلسینه‌شده در آب دی‌یونیزه معلق و هم‌زده شد تا یک سوسپانسیون یکنواخت حاصل شود. سپس محلول پیش‌ساز مس به آرامی به سوسپانسیون افزوده شد، به گونه‌ای که بارگذاری مس به ۵ درصد وزنی برسد. مخلوط حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن قرار گرفت تا توزیع یکنواخت مس در ساختار زئولیت تضمین شود. در نهایت، محصول به دست آمده به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک و سپس در کوره مافل به مدت ۶ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد.

۲-۱- مشخصه یابی کاتالیست

خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست با استفاده از روش‌های مختلف مشخصه یابی مانند ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن (Brunauer-Emmett-Teller (BET)) و اشعه پراش ایکس (X-ray diffraction (XRD))، مشخص شد. مشخصات کامل دستگاه‌ها و روش انجام آن‌ها در مقاله قبلی نویسنده آمده است [۱۷].

۲-۲- تست عملکرد کاتالیستی

فرآیند سنتز LPG در یک راکتور استوانه‌ای با بستر ثابت از جنس فولاد زنگ‌نزن و با قطر داخلی ۶ میلی‌متر انجام شد. در این راکتور، ۱ گرم کاتالیست همراه با مقداری SiO₂ بی‌اثر (به منظور جلوگیری از تشکیل نقاط داغ) در قالب ذراتی به اندازه ۲ میلی‌متر بارگذاری شد و اطراف آن با پشم کوارتز پوشانده گردید. پیش از آغاز واکنش، کلیه نمونه‌ها تحت عملیات احیا در جریان گاز هیدروژن خالص با دبی ۵ سانتی‌متر مکعب بر ساعت و به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند. مخلوط گازی شامل H₂/CO₂ با نسبت مولی ۳:۱ به عنوان خوراک گازی وارد راکتور شد. این فرآیند در شرایط مختلف دمایی (بین ۳۵۰ °C تا ۴۵۰ °C) و زمان اقامت ۱۰ g/h. mol⁻¹ انجام شد. محصولات واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی

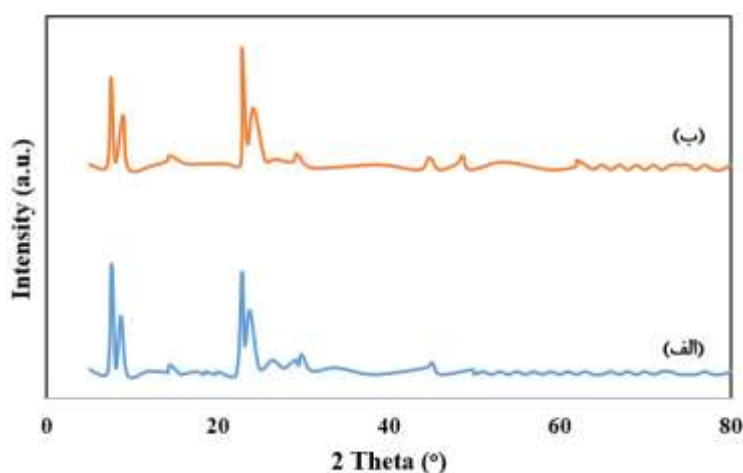
مدل Varian Chrompack CP3800 مجهز به شناساگر FID و ستون HP-Plot/Q شناسایی شدند. انتخاب پذیری هیدروکربن‌ها با استفاده از معادله مربوطه محاسبه شدند.

$$C_nH_m \text{ درصد انتخاب پذیری} = \frac{n C_nH_{m_{outlet}}}{CO_{2_{inlet}} - CO_{2_{outlet}} - CO_{outlet}} \times 100\% \quad (1)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصه یابی کاتالیست

طیف پراش اشعه ایکس در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که پس از اصلاح زئولیت، هیچ تغییری در ساختار بلوری ZSM-5 ایجاد نشده است. پیک‌ها در مقادیر 2θ برابر با $24/5^\circ$ و $29/4^\circ$ برای نمونه‌های ZSM-5 هستند و ساختار نمونه‌ها پس از اصلاح از اورتورومبیک به مونوکلینیک تغییر نکرده است. پراش XRD همچنین پیک‌های مشخصه بلورهای CuO را در نمونه‌های مربوطه نشان دادند که حاکی از توزیع گونه‌های فلزی بر روی سطوح زئولیت است. نتایج مشخص است که ساختار بلورینگی زئولیت اصلاح شده حفظ شده است. پیک‌های جدید ظاهر شده در 2θ برابر $48/5^\circ$ و $64/3^\circ$ مربوط به نانو ذرات CuO است.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه X برای کاتالیست‌های سنتز شده (الف) ZSM-5 و (ب) Cu/ZSM-5

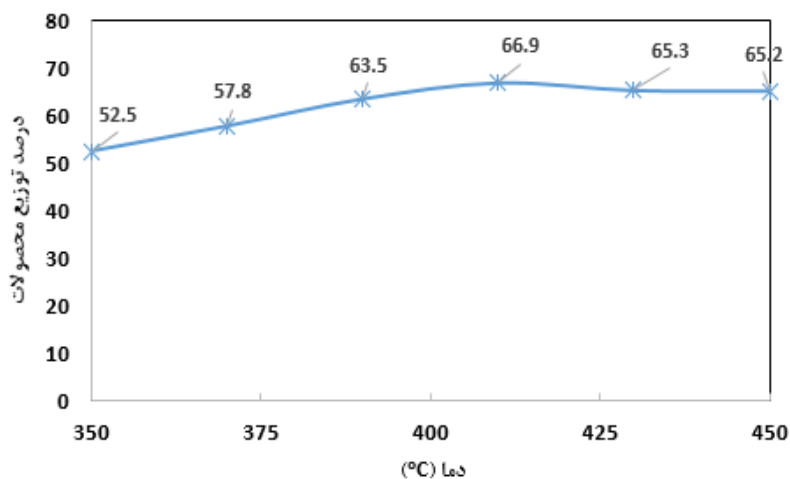
جدول ۱، مساحت سطح، حجم حفره و اندازه‌ی حفره را برای ZSM-5 و نمونه‌ی اصلاح‌شده‌ی آن نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مساحت سطح ویژه‌ی کاتالیست ZSM-5 با بارگذاری اکسیدهای فلزی، به $396 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ کاهش می‌یابد که دلیل آن، انسداد جزئی کانال‌های حفره‌دار در کاتالیست اصلاح‌شده است. روند کاهشی در حجم حفره‌ها نیز مشهود است. میانگین قطر حفره برای نمونه‌ی ZSM-5 برابر با $3/12$ نانومتر و برای Cu/ZSM-5 برابر با $2/94$ نانومتر است.

جدول ۱. خصوصیات مساحت سطح ویژه و حفره کاتالیست‌ها

Catalyst	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	$V (cm^3 g^{-1})$	D (nm)
ZSM-5	420	0.358	3.12
Cu/ZSM-5	396	0.296	2.942

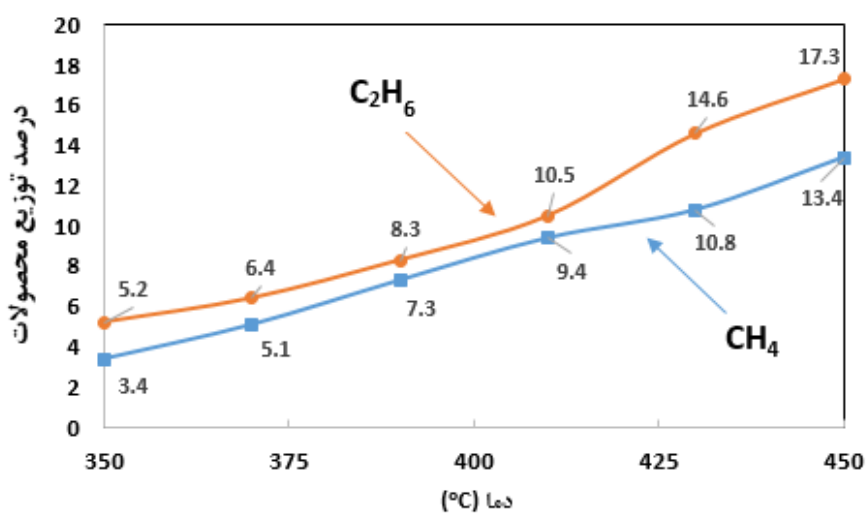
۳-۲- نتایج آزمایشگاهی

تأثیر دما بر فرایند ترموشیمیایی تبدیل کربن دی اکسید به گاز مایع چندوجهی است. در حالی که دماهای بالاتر سرعت واکنش را افزایش داده و واکنش‌های گرماگیر را مطلوب‌تر می‌کنند، می‌توانند گزینش‌پذیری به سمت ترکیبات گاز مایع را کاهش داده و چالش‌هایی را برای پایداری کاتالیزور و بازده انرژی ایجاد کنند. بنابراین، بهینه‌سازی دما در یک محدوده متوسط (معمولاً بین ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد، بسته به فرایند و کاتالیزور خاص) برای دستیابی به تبدیل بالای کربن دی اکسید و بازده گاز مایع ضروری است [۱۸]. دما به طور قابل توجهی بر تبدیل ترموشیمیایی CO_2 به LPG تأثیر می‌گذارد؛ این تأثیر از طریق تغییر در سرعت واکنش‌ها (سینتیک واکنش)، تعادل ترمودینامیکی، عملکرد کاتالیزور، میزان انرژی مورد نیاز و گزینش‌پذیری محصول اعمال می‌شود. کنترل دقیق دما برای به حداکثر رساندن بازده LPG ضمن به حداقل رساندن مصرف انرژی و غیرفعال شدن کاتالیزور، حیاتی است [۱۸، ۱۹]. مطابق معادله آرنیوس، سرعت واکنش‌های شیمیایی با افزایش دما، به صورت نمایی افزایش می‌یابد. در فرآیندهای تبدیل CO_2 ، دماهای بالاتر، شکستن مولکول‌های پایدار CO_2 را تسریع کرده و تشکیل گونه‌های واسط (مانند CO ، CH_4 و C_2H_6) را تقویت می‌کنند که در نهایت به تولید اجزای LPG مانند پروپان (C_3H_8) و بوتان (C_4H_{10}) منجر می‌شوند [۲۰]. در حالی که دماهای بالاتر تشکیل هیدروکربن‌های سبک‌تر (مانند متان) را تقویت می‌کنند، می‌توانند تشکیل هیدروکربن‌های سنگین‌تر مانند اجزای LPG را کاهش دهند [۲۱]. دلیل این امر آن است که دماهای بالاتر به دلیل انرژی آزاد گیبس پایین‌ترشان، تمایل به تشکیل مولکول‌های کوچک‌تر دارند. علاوه بر آن، در دماهای بسیار بالا، نشست کربن بر روی سطح کاتالیزور می‌تواند رخ دهد که این امر باعث کاهش تعداد نقاط فعال آن و در نتیجه غیرفعال شدن کاتالیزور می‌شود [۲۲، ۲۳]. کنترل دما برای به حداقل رساندن نشست کربن ضمن حفظ فعالیت کاتالیزوری بسیار حیاتی است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، انتخاب‌پذیری به گاز مایع (LPG) با افزایش دما به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه واکنش تبدیل دی‌متیل اتر به هیدروکربن‌ها از نوع واکنش‌های گرماگیر است، انتخاب‌پذیری به سرعت از ۵/۵۲ درصد در دمای $350^\circ C$ به ۶۶/۹ درصد در دمای $410^\circ C$ افزایش می‌یابد. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش بیشتر دما، تغییر چشمگیری در مقدار گاز مایع تولیدی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۲. اثر دما بر درصد توزیع LPG (زمان اقامت 10 g.h.mol^{-1})

با افزایش دما، مقدار متان نیز افزایش می‌یابد و از ۳/۴٪ در دمای 350°C به ۱۳/۴٪ در دمای 450°C می‌رسد (شکل ۳). در این فرایند، متان به عنوان یک محصول جانبی نامطلوب تولید شده و افزایش آن بر عملکرد فرایند مطلوب نیست. از این رو، تعیین دمای بهینه که بتواند تولید LPG را به حداکثر برساند و در عین حال از افزایش بیش از حد مقدار متان جلوگیری کند، اهمیت زیادی دارد. با توجه به این موضوع، دمای 410°C درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه برای دستیابی به حداکثر خروجی LPG شناخته شده است. جدول ۲ داده‌های مربوط به درصد تبدیل و انتخاب پذیری محصولات را در سه دمای متفاوت نشان می‌دهد.



شکل ۳. اثر دما بر درصد توزیع متان و اتان (زمان اقامت 10 g.h.mol^{-1})

جدول ۲: نتایج آزمایشگاهی مربوط به درصد تبدیل و انتخاب پذیری محصولات

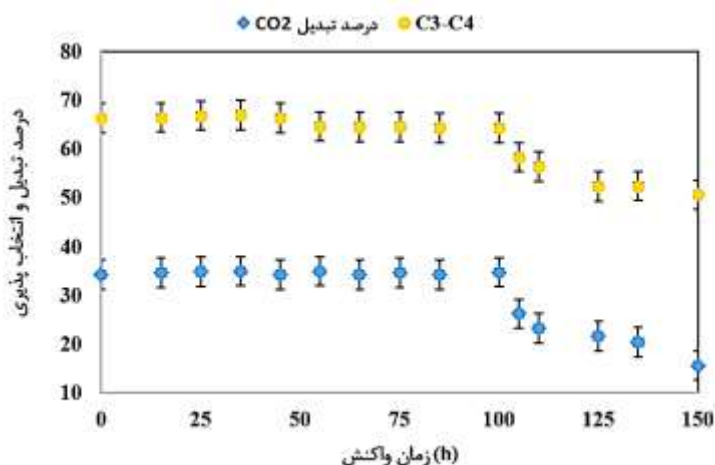
درصد توزیع C_5^+	درصد توزیع LPG	درصد توزیع C_2H_6	درصد توزیع CH_4	درصد انتخاب پذیری هیدروکربن ها	درصد تبدیل CO_2	دما ($^{\circ}C$)
۱۴/۸	۵۲/۵	۵/۲	۳/۴	۳۸/۵	۲۴/۶	۳۵۰
۱۰/۳	۶۵/۸	۹/۶	۸/۲	۴۲/۴	۲۶/۳	۴۰۰
۸/۶	۶۵/۲	۱۷/۳	۱۳/۴	۴۴/۲	۲۷/۴	۴۵۰

جدول ۳ به بررسی پژوهش های موجود در فرایند هیدروژناسیون CO_2 به منظور تولید LPG پرداخته است. همانطور که از جدول مشخص است کاتالیست مورد استفاده در این پژوهش از نظر انتخاب پذیری و درصد تبدیل CO_2 کارایی قابل توجهی دارد.

جدول ۳ مقایسه کاتالیست های مورد استفاده در فرایند تولید LPG از هیدروژناسیون CO_2

مرجع	انتخاب پذیری LPG	درصد تبدیل CO_2	دمای واکنش	نوع کاتالیست
Tong et al.	۸۶	۳۲/۵	۳۷۰	CuZnZr/MeSAPO-34
Peng et al.	۹۰	۱۱/۷	۴۰۰	In_2O_3 /SSZ-13
Meng et al.	۵۱/۷	۲۸/۳	۳۹۰	Fe-Al / SSZ-13
مطالعه حاضر	۶۶/۹	۲۹/۶	۴۱۰	Cu/ZSM-5

شکل ۴ بررسی عملکرد پایداری کاتالیست را نشان می دهد. نتایج پایداری طولانی مدت کاتالیزور نشان می دهد که تبدیل CO_2 طی کل دوره تقریباً پایدار و در محدوده ۳۲-۳۶٪ باقی می ماند و افت ناچیزی (کمتر از ۰.۵٪) را تجربه می کند که بیانگر مقاومت عالی کاتالیزور در برابر غیرفعال سازی کلی است. در مقابل، گزینش پذیری به سوی LPG که در ۱۰۰ ساعت نخست در سطح مطلوب ۶۳/۶-۶۸/۲٪ ثابت بود، بعد از آن به طور پیوسته کاهش می یابد. این افت گزینش پذیری در حالی که فعالیت کلی کاتالیزور حفظ شده است، عمدتاً به تشکیل رسوبات کربنی، و سینترینگ ذرات فعال نسبت داده می شود؛ بنابراین کاتالیزور از نظر پایداری عملکرد بسیار خوبی دارد.

شکل ۴. ارزیابی عملکرد طول عمر کاتالیست Cu/ZSM-5 (دما = $360^{\circ}C$ و زمان ماند $10 g.h.mol^{-1}$)

۴- مکانیسم پیشنهادی انجام واکنش

مکانیسم تبدیل CO₂ به LPG روی کاتالیست Cu/ZSM-5 از مسیر متانول-محور^۱ پیروی می‌کند که در آن CO₂ ابتدا روی سایت‌های Cu⁺/Cu⁰ به متانول تبدیل شده و سپس متانول روی سایت‌های اسیدی برونستد^۲ زئولیت از طریق مکانیسم استخراج هیدروکربنی^۳ به پروپان و بوتان‌های شاخه‌دار تبدیل می‌گردد. انرژی فعال‌سازی ظاهری واکنش در محدوده دمایی ۳۵۰-۳۸۰ °C برابر ۸۲ ± ۶ kJ mol⁻¹ محاسبه شد که به‌طور چشمگیری کمتر از انرژی فعال‌سازی مسیر فیشر-تروپش مستقیم که بیشتر از ۱۱۰ kJ mol⁻¹ است و نشان‌دهنده مزیت ترمودینامیکی و سینتیکی مسیر متانولی در حضور کاتالیست دوکاره-Cu/ZSM-5 می‌باشد. در مرحله اول واکنش زیر روی سایت‌های فعال مس اتفاق می‌افتد:



مس کاتالیستی شناخته‌شده برای سنتز متانول از CO₂ است. روی-Cu/ZSM-5، متانول با گزینش‌پذیری بالا تشکیل می‌شود. در مرحله دوم متانول روی سایت‌های اسیدی برونستد ZSM-5 منجر به تشکیل LPG می‌شود.

۵- نتیجه گیری

در این پژوهش، فرآیند هیدروژناسیون کربن دی‌اکسید به منظور تولید گاز مایع (LPG) با استفاده از کاتالیست Cu/ZSM-5 بررسی شده است. نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای دستیابی به بالاترین درصد تبدیل CO₂ و بیشترین گزینش‌پذیری به سمت LPG، دمای ۴۱۰ °C و زمان اقامت ۱۰ g·h·mol⁻¹ است. در این شرایط، تبدیل CO₂ به ۲۵/۸٪ و گزینش‌پذیری LPG به ۶۶/۹٪ رسید. افزایش دمای واکنش، تبدیل CO₂ را افزایش می‌دهد، اما به‌طور همزمان تولید CO (از طریق واکنش واتر-گس معکوس) نیز به شدت بالا می‌رود. بنابراین، انتخاب دمای بهینه ضروری است تا ضمن بهره‌مندی از افزایش تبدیل CO₂، از رشد نامطلوب تولید CO جلوگیری شود. تأثیر دما بر فرآیند ترموشیمیایی تبدیل کربن دی‌اکسید به گاز مایع چندوجهی است؛ دماهای بالاتر سرعت واکنش را افزایش داده و واکنش‌های گرماگیر را ترجیح می‌دهند، اما می‌توانند گزینش‌پذیری به سمت ترکیبات گاز مایع را کاهش دهند و چالش‌هایی در پایداری کاتالیزور و بازده انرژی فرآیند ایجاد کنند. به‌طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که کاتالیست Cu/ZSM-5 عملکرد بسیار مناسبی در فرآیند مستقیم تبدیل CO₂ به LPG از خود نشان داده و گزینه‌ای امیدوارکننده برای این کاربرد به شمار می‌رود.

۶- مراجع

[1] Li, W., et al., A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. RSC advances, 2018. 8(14): p. 7651-7669.

¹ Methanol-mediated route

² Brønsted

³ Hydrocarbon-pool

- [2] Yazdani, M., M. Haghighi, and S. Aghamohammadi, *Effect of mixing on hydrothermal synthesis of nanostructured ZnAPSO-34 catalyst used in conversion of methanol to ethylene and propylene*. Applied Chemistry Today, 2017. **12**(42): p. 87-108.
- [3] Souri, T., M. Haghighi, and S. Aghamohammadi, *TEA/MOR Mixed Template Synthesis of Nanostructured SAPO-34 Molecular Sieve with Various Ratios Used in Conversion of Methanol to Ethylene and Propylene*. Applied Chemistry Today, 2013. **8**(28): p. 41-56.
- [4] Ghanimati, M., et al., *Targeted Synthesis of Adsorptive Nanocomposite Photocatalyst for Conversion of Dangerous H₂S Gas to Clean Fuel*. Applied Chemistry Today, 2025. **20**(74): p. 69-86.
- [5] Nie, X., et al., *Recent advances in catalytic CO₂ hydrogenation to alcohols and hydrocarbons*. Advances in catalysis, 2019. **65**: p. 121-233.
- [6] Saeidi, S., et al., *Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **80**: p. 1292-1311.
- [7] Lu, B., et al., *CeO₂-confined Ni-Fe alloy enhanced high-temperature CO₂ hydrogenation to CO*. Chemical Engineering Journal, 2024. **500**: p. 156844.
- [8] Kim, J.-S., et al., *Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons*. Catalysis Today, 2006. **115**(1-4): p. 228-234.
- [9] He, Z., et al., *Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019. **116**(26): p. 12654-12659.
- [10] Rodemerck, U., et al., *Catalyst development for CO₂ hydrogenation to fuels*. ChemCatChem, 2013. **5**(7): p. 1948-1955.
- [11] Salehirad, A., et al., *Influence of fabrication method on structural properties and catalytic activity of Fe-Cr-Cu nanocatalyst for hydrogen production from carbon monoxide and steam*. Applied Chemistry Today, 2015. **10**(36): p. 133-146.
- [12] Rahnemaye Rahsepar, F., S.M. Al-Dalawi, and M. Farajzadeh, *Synthesis and Investigation of Properties of Reduced Graphene Oxide Modified Using L-lysine and Copper for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions*. Applied Chemistry Today, 2024. **19**(71): p. 201-222.
- [13] Fujiwara, M., et al., *CO₂ hydrogenation for C₂+ hydrocarbon synthesis over composite catalyst using surface modified HB zeolite*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **179**: p. 37-43.
- [14] Ye, R.-P., et al., *CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis*. Nature communications, 2019. **10**(1): p. 5698.
- [15] Han, W., et al., *Research progresses in the hydrogenation of carbon dioxide to certain hydrocarbon products*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021. **49**(11): p. 1609-1619.
- [16] Gao, P., et al., *Novel heterogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to liquid fuels*. ACS Central Science, 2020. **6**(10): p. 1657-1670.

- [17] Mohammadi, M. and M. Sedighi, *Optimizing the CO₂ conversion for the sustainable production of light olefins using Cu-ZnO-ZrO₂/SAPO-34 bifunctional catalysts*. Process Safety and Environmental Protection, 2023. **176**: p. 605-617.
- [18] Saeidi, S., et al., *Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products—Current challenges and future directions*. Progress in Energy and Combustion Science, 2021. **85**: p. 100905.
- [19] Satthawong, R., et al., *Comparative study on CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over Fe-based bimetallic catalysts*. Topics in Catalysis, 2014. **57**(6): p. 588-594.
- [20] Heyl, D., U. Rodemerck, and U. Bentrup, *Mechanistic study of low-temperature CO₂ hydrogenation over modified Rh/Al₂O₃ catalysts*. Acs Catalysis, 2016. **6**(9): p. 6275-6284.
- [21] Shi, Z., et al., *CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-In intermetallic catalysts: Effect of reduction temperature*. Journal of Catalysis, 2019. **379**: p. 78-89.
- [22] Saeidi, S., N.A.S. Amin, and M.R. Rahimpour, *Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments*. Journal of CO₂ utilization, 2014. **5**: p. 66-81.
- [23] Ni, Y., et al., *Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics*. Nature communications, 2018. **9**(1): p. 3457.