

key words

CO₂

Hydrogenation

LPG

Residence time

Deactivation

Direct Synthesis of Liquefied Petroleum Gas from Carbon Dioxide Using Modified SBA-15 Hybrid Catalyst

Mehdi Sedighi *

* Department of Chemical Engineering, University of Qom, Qom 3716146611, Iran

Abstract

Research Subject: The conversion of carbon dioxide into hydrocarbons is a potential process that can reduce and control greenhouse gases. According to the United Nations Development Program's sustainable development goals, liquefied gas is an environmentally friendly fuel. Hydrogenation of carbon dioxide over a suitable catalyst can be used directly to synthesize light hydrocarbons.

Research Approach: This study investigated the direct synthesis of liquefied petroleum gas from carbon dioxide hydrogenation using SBA-15 catalyst modified with copper and zinc nanoparticles. In this study, hydrogen and carbon dioxide were used as reactant gases, and the operation conditions such as reaction temperature and residence time were evaluated.

Main Results: The results showed that by modifying the catalyst with copper and zinc active sites, the active surface of the catalyst was reduced to 542 m².g⁻¹. Furthermore, SEM results revealed that the addition of metal oxides ZnO and CuO resulted in uniform distribution in the internal channels of the 1Cu1Zn/SBA-15 catalyst, with no aggregation. LPG production is optimal at a temperature of 360 °C and a residence time of 10 g.h.mol⁻¹. These conditions yielded a CO₂ conversion rate of 24.6% and a LPG selectivity of 64.8%, respectively. The amount of LPG produced increases as the temperature rises, and after reaching the optimum temperature, there is no significant increase in the amount of LPG produced. The percentage of CO₂ conversion does not change much when the residence time is increased after the optimum value, indicating that the reaction has reached its thermodynamic theoretical range. According to the catalytic lifetime test of 1Cu1Zn/SBA-15, CO₂ conversion percentage and LPG selectivity do not change after 85 hours. Based on the results of the experiments, the synthesized catalyst can hydrogenate CO₂ efficiently to LPG.

سنتر مستقیم گاز مایع از دی‌اکسید کربن با استفاده از کاتالیزور هیبریدی ۱۵-SBA اصلاح شده

مهدی صدیقی*

* گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه قم، قم، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: تبدیل دی‌اکسید کربن به هیدروکربن‌ها فرایندی بالقوه است که باعث کاهش و کنترل پایدار این گاز گلخانه‌ای می‌شود. مطابق با اهداف توسعه پایدار از برنامه توسعه سازمان ملل متحد، گاز مایع سوختی سازگار با محیط‌زیست تلقی می‌شود و به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیدروکربن‌های سبک را می‌توان مستقیماً از هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن بر روی کاتالیزور مناسب سنتز کرد.

روش تحقیق: هدف اصلی این مطالعه بررسی سنتر مستقیم گاز مایع از هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن با استفاده از کاتالیزور ۱۵-SBA اصلاح شده با نانوذرات مس و روی بود. این مطالعه در راکتور بستر ثابت با استفاده از هیدروژن و دی‌اکسید کربن به‌عنوان گاز واکنش‌دهنده انجام شده است و ارزیابی شرایط عملیاتی نظیر دمای واکنش و زمان اقامت مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج اصلی: نتایج نشان داد که با اصلاح کاتالیزور با مکان‌های فعال مس و روی، سطح فعال کاتالیزور به $542 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ کاهش می‌یابد. همچنین نتایج SEM نشان داد که افزودن اکسیدهای فلزی ZnO و CuO منجر به توزیع یکنواخت در کانال‌های درونی کاتالیزور ۱۵-Cu/Zn/SBA شده است و هیچ‌گونه تجمع‌ی اتفاق نیفتاده است. شرایط بهینه برای تولید LPG در دمای 360°C و زمان اقامت 10 g.h.mol^{-1} به دست می‌آید. در این شرایط درصد تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری LPG به ترتیب برابر $24/6\%$ و $64/8\%$ به دست آمد. با افزایش دما مقدار LPG افزایش می‌یابد و سپس بعد از دمای بهینه افزایش چندانی در مقدار LPG تولیدی مشاهده نمی‌شود. با افزایش زمان اقامت بعد از مقدار بهینه، درصد تبدیل CO_2 تغییر چندانی نمی‌کند و این نشان‌دهنده آن است که واکنش به محدوده نظری ترمودینامیکی خود می‌رسد. همچنین آزمون عمر کاتالیزوری ۱۵-Cu/Zn/SBA نشان داد که درصد تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری LPG تا ۸۵ ساعت تغییری نمی‌کند. نتایج نشان داد که کاتالیزور سنتز شده می‌تواند در فرایند هیدروژناسیون CO_2 به LPG عملکرد مناسبی داشته باشد.

کلمات کلیدی

CO_2

هیدروژناسیون

گاز مایع

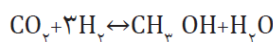
زمان اقامت

غیرفعال شدن

*مسئول مکاتبات:

sedighi@qom.ac.ir

۱ مقدمه



$$\Delta H^\circ = -49.4 \text{ KJmol}^{-1}$$

(۱)

واکنش آب زدایی متانول:



$$\Delta H^\circ = -23.4 \text{ KJmol}^{-1}$$

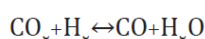
(۲)

واکنش تبدیل دی متیل اتر به هیدروکربن ها:



(۳)

واکنش معکوس جابه جایی گاز آب



$$\Delta H^\circ = +1.2 \text{ KJmol}^{-1}$$

(۴)

گاز مایع که شامل پروپان، بوتان و ایزومرهای آن هاست و به طور کلی از نفت خام پالایش می شود و به دلیل ارزش گرمایی بالا، غیرسمی بودن و عدم محتوای ترکیبات آروماتیکی به طور گسترده ای به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می گیرد. علاوه بر این، موتورهای LPG سال هاست که در کشورهای اتحادیه اروپا و آسیای از نظر تجاری در دسترس هستند. با این وجود، سنتز مستقیم LPG از هیدروژناسیون دی اکسید کربن با استفاده از کاتالیزور چندمنظوره چالش است زیرا کنترل توزیع محصولات بین هیدروکربن های سبک و سنگین بسیار دشوار است. دی اکسید کربن به دلیل موانع زیاد برای فعال شدن پیوندهای C=O و تشکیل پیوندهای C-C، پایداری شیمیایی زیادی از خود نشان می دهد. مقالات متعددی وجود دارند که تبدیل مستقیم دی اکسید کربن به هیدروکربن ها را توسط مسیر هیدروژناسیون دی اکسید کربن مورد مطالعه قرار داده اند. با این حال واکنش RWGS که در معادله (۴) نشان داده شده است یک محدودیت عمده است که واکنش جانبی این فرایند است [۷].

در تحقیقی توسط نومپایی و همکاران [۸]، تبدیل بالای دی اکسید کربن (۳۴/۶٪) با استفاده از کاتالیزور هیبریدی In₂O₃/SAPO-۳۴ برای تولید اولفین سبک از دی اکسید کربن نشان داده شده است. در این فرایند انتخاب پذیری مونوکسید کربن هنوز زیاد بود (۶۳٪). نتایج با بررسی ژائو [۹] و همکاران مطابقت داشت که کاتالیزور هیبریدی مشابهی را سنتز کردند (سنتز In₂O₃/ZrO₂ با SAPO-۳۴ توسط اختلاط فیزیکی). نتایج هیدروژناسیون دی اکسید کربن برای سنتز اولفین سبک نشان داد که در شرایط بهینه، تبدیل CO₂ در حدود ۱۹٪ در انتخاب پذیری زیاد CO (۸۷٪) به دست آمد. علاوه بر این سنتز مستقیم هیدروکربن های مختلف

مطابق با اهداف توسعه پایدار که توسط همه کشورهای عضو سازمان ملل متحد به تصویب رسید، «انرژی مقرون به صرفه و پاک» هدف مهمی است و دسترسی به انرژی مقرون به صرفه، قابل اعتماد، پایدار و مدرن بایستی برای همه تضمین شود. بنابراین بسیاری از پژوهش ها بر روی روش هایی متمرکز شده اند که حمایت و موفقیت در آن بتواند اهداف توسعه پایدار را به دنبال آورد. به همین ترتیب، تبدیل زیست توده به سوخت های مایع ((Biomass to Liquid Fuel (BTL)) مورد توجه قرار گرفته است. BTL شامل دو فرایند اصلی است: الف) گازی سازی زیست توده برای تولید گاز سنتز ((Synthetic Gas (syn-gas))، که مخلوطی از هیدروژن (H₂) و کربن مونوکسید (CO) است و با استفاده از فرایند اکسایش جزئی (Partial Oxidation) تولید می شود، و ب) ورود گاز سنتز به فرایند فیشر-تروپش (Fischer-Tropsch)، که در آن هیدروژن و کربن مونواکسید با نسبت مولی ۱/۷۵ - ۲/۲۵ روی سطح کاتالیزور واکنش می دهند و محصولات هیدروکربنی از قبیل گاز مایع ((Liquid Petroleum Gas (LPG))، بنزین، نفت سفید، و دیزل تولید می شوند [۱].

با این حال، مقالات زیادی روی محدودیت گازی سازی زیست توده گزارش داده اند که شامل ترکیب محصول گازی ناپایدار است. برای مثال، نسبت مولی H₂/CO خارج از محدوده مطلوب ۲:۱ است و همچنین مقدار زیادی دی اکسید کربن در محصول تولید می شود که سبب کیفیت پایین گاز و مقدار تبدیل پایین در فرایند FT می شود [۲]. از این رو در این تحقیق تبدیل دی اکسید کربن به سوخت های هیدروکربنی برای استفاده در فرایند BTL با هدف راندمان فرایند بالاتر مورد مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر این، کاهش انتشار دی اکسید کربن در سال های اخیر به دلیل مرتبط بودن آن با مسائل جدی زیست محیطی در سراسر جهان مورد توجه قرار گرفته است. تبدیل مستقیم دی اکسید کربن به محصولات هیدروکربنی با ارزش افزوده، راهی جایگزین برای کاهش انتشار گازهای گلخانه ای اصلی است. در حال حاضر، هیدروژناسیون دی اکسید کربن به هیدروکربن ها به صورت سامان مند مورد مطالعه قرار گرفته است [۳، ۴]. این فرایند از دو واکنش اصلی تشکیل شده است: الف) تبدیل دی اکسید کربن به متانول بر روی کاتالیزورهای بر پایه مس و ب) سپس واکنش متانول تشکیل شده از طریق واسطه دی متیل اتر بر روی مکان های اسیدی به منظور تولید هیدروکربن ها [۵]. بنابراین، کاتالیزور چندمنظوره متشکل از کاتالیزور مبتنی بر مس برای واکنش های سنتز متانول و واکنش های آب-زدایی (طبق واکنش های زیر) مورد استفاده قرار می گیرد [۶]:

واکنش سنتز متانول:

مزوحفره‌های سیلیکایی را می‌توان با گروه‌های آلی برای دستیابی به هدف‌های خاص بهینه کرد. SBA-۱۵ یکی از مواد مزوتمخلخل است که به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فردی همچون سطح ویژه بالا، حفرات بزرگ و سطح مناسب جهت عامل‌دار شدن با گروه‌های عاملی گوناگون در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است [۱۹-۲۲]. از ویژگی‌های مهم SBA-۱۵ می‌توان به مساحت سطح بالا معمولاً $400-900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ، پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، بی‌اثر بودن و مضر نبودن برای محیط‌زیست اشاره کرد که آن را به ماده‌ای مناسب برای کاربردهای مختلف تبدیل می‌کند.

در این تحقیق، هدف بررسی سنتر LPG از کربن‌دی‌اکسید و مطالعه پارامترهای عملیاتی مؤثر بر سنتر با استفاده از کاتالیزور زئولیتی SBA-۱۵ اصلاح‌شده با اکسیدهای فلزی مس و روی است. در این مطالعه، تمامی واکنش‌ها در راکتور بستر ثابت انجام شد و اثر تغییر دمای واکنش، زمان اقامت و افزودن مونوکسید کربن به خوراک مورد مطالعه قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

۲-۱ سنتر کاتالیزور

کاتالیزور SBA-۱۵/Cu₁Zn/SBA-۱۵ توسط روش سل-ژل (Sol-Gel) سنتر شد. ابتدا ۰/۹۲ گرم $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۰/۶۵ گرم $2,3\text{H}_2\text{O}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ در ۳۰ میلی‌لیتر محلول نیتریک‌اسید ۰/۳ مولار حل شد تا مانع واکنش آب‌کافت شود. بعد از افزودن سیتریک‌اسید با ۲ برابر مقدار مولی کل یون‌های فلزی به‌عنوان عامل کمپلکس‌کننده، حدود ۱ گرم زئولیت SBA-۱۵ در محلول اضافه شد و تا حضور سل هم‌زدن ادامه یافت. سل مخلوط‌شده در حمام آب در دمای ۶۰ °C نگه داشته شد تا تبخیر صورت گیرد و در نهایت ژل آبی رنگ تشکیل شود. در نهایت محصول به‌دست‌آمده به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ °C خشک شد و در کوره مافل در دمای ۵۰۰ °C به‌مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

۲-۲ مشخصه‌یابی کاتالیزور

خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیزور با استفاده از روش‌های مختلف مشخصه‌یابی مانند استقرایی پلاسمای جفت‌شده ((Inductively Coupled Plasma (ICP)، هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن ((Brunauer-Emmett-Teller (BET)، پراش پرتوی ایکس ((X-ray)، و میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا ((High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) مشخص شد. مشخصات کامل

از هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن گزارش شده‌اند که در انتخاب‌پذیری زیاد CO رخ می‌دهند و این به دلیل واکنش جانبی RWGS و غیرفعال شدن کاتالیزور رخ می‌دهد [۱۰-۱۳].

کاتالیزورهای هیبریدی متشکل از کاتالیزور بر پایه مس و زئولیت است که به‌طور گسترده‌ای برای هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن مورد استفاده قرار می‌گیرند و بایستی شامل کاتالیزورهای واکنش‌های سنتر متانول و آب‌زدایی از متانول شوند. هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن به LPG روی کاتالیزور هیبریدی دارای $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{ZnO}$ و زئولیت Pd-β فعالیت پایداری را در طول ۱۰۰ ساعت و انتخاب‌پذیری بالا برای LPG (۷۵٪) نشان داد؛ ولی درصد تبدیل دی‌اکسید کربن پایین (۲۵٪) گزارش شد [۱۴]. با این حال، مقدار زیادی محصول مونوکسید کربن ناخواسته با انتخاب‌پذیری بسیار بالا (۴۶٪) تولید شد. استفاده از $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ با زئولیت‌های SAPO-۳۴ یا SAPO-۵ در هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن برای تولید هیدروکربن‌های سبک (C_{2-4}) نشان داد که $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ همراه با SAPO-۵ انتخاب‌پذیری مناسبی (۸۳٪) برای C_{2-4} دارد. انتخاب‌پذیری CH_4 حداکثر تا ۳٪ است. این در حالی است که کاتالیزور $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ و SAPO-۳۴ مقدار زیادی متان به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌کنند. این تفاوت قابل‌توجه در توزیع محصول احتمالاً ناشی از ساختار متفاوت این دو زئولیت بوده است. برای SAPO-۵ با کانال دوازده عضو حلقوی محصولات عمدتاً هیدروکربن‌های سبک C_{2-4} بودند، در حالی که برای زئولیت SAPO-۳۴ با کانال هشت عضو حلقوی محصول عمدتاً CH_4 بود [۱۵، ۱۶]. همچنین فوجیوارا و سوما [۱۷] به بررسی سنتر هیدروکربن از دی‌اکسید کربن بر روی اکسید مس-روی-کروم با کاتالیزورهای زئولیتی متفاوت پرداختند. نتایج نشان داد که زئولیت نوع HY بیشترین اثر را در تولید هیدروکربن‌های C_2^+ با انتخاب‌پذیری بالای C_2 و C_3 دارد. در مقابل به دلیل عدم وجود مکان اسیدی در زئولیت NaY، توانایی تبدیل به متانول وجود نداشت. نتایج نشان داد در زئولیت اسیدی H-ZSM-۵، مقادیر زیادی مولکول بزرگ هیدروکربنی در جریان محصول وجود دارند و این به دلیل توانایی هیدروژناسیون بالا برای کاهش آلکن‌ها به آلکان‌هاست [۱۸]. طبق آنچه گفته شد، زئولیت Y هنوز کاتالیزور بالقوه‌ای است و می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای سنتر مستقیم هیدروکربن از هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن باشد.

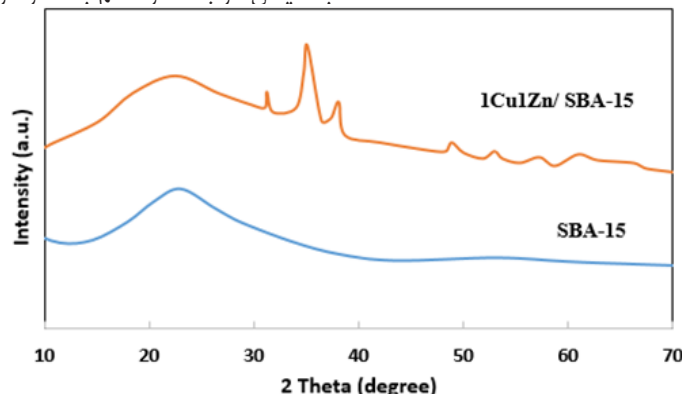
سنتر مزوحفره‌های سیلیکایی از سال ۱۹۹۲ تا به حال زمینه پژوهشی و کاربردی بسیار وسیعی را ایجاد کرده است. در مقایسه با سایر مزوحفره‌های سیلیکایی SBA-۱۵ دارای دیواره‌های ضخیم‌تری بوده و حجم حفره و مساحت سطح بیشتری دارند. سطح

SBA-15 در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود آرایش شش ضلعی SBA-15 پس از بارگذاری اکسیدهای مس و روی دست نخورده باقی می ماند؛ درحالی که قله پراش با کاهش جزئی شدت و تغییر به زاویه بالاتر پهن می شود. این پدیده عمدتاً به دلیل درجه تراکم بالاتر درجه سیلیکات ناشی از

دستگاه ها و روش انجام آن ها در مقاله قبلی نویسنده آمده است [۲۳].

۲-۲ آزمون عملکرد کاتالیزوری

سنتر LPG در راکتور بستر ثابت از جنس فولاد ضدزنگ استوانه ای با قطر داخلی ۵/۶ mm و قطر خارجی mm



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی برای کاتالیزورهای سنتز شده
Figure 1. XRD pattern for synthesized catalysts

برهم کنش بین اکسیدهای فلزی و بسترهای سیلیسی است [۲۴]. همان طور که از شکل مشخص است قله های جدید در ۳۵/۶، ۳۸/۸، ۴۸/۷، ۵۳، ۵۸/۳، ۶۱/۶، ۶۶/۱ و ۶۸/۱ در طیف نمونه کاتالیزور ۱Cu۱Zn/SBA-15 مشاهده می شود و مربوط به صفحات کریستالی (۱ ۱ ۱) (-۱ ۱ ۱)، (۲ ۰ ۲)، (۰ ۲ ۰)، (۲ ۰ ۲)، (۱ ۱ ۳) (-۱ ۱ ۳)، (۲ ۰ ۲) و (۲ ۲ ۰) مرتبط با ساختار بلوری مونوکلینیک CuO است [۲۵]. به علاوه، فقط یک قله پراش ضعیف مربوط به صفحه بلوری ZnO است که نشان دهنده اندازه کوچک و توزیع یکنواخت نانوذرات ZnO دوپ شده است.

ساختار حفره کاتالیزور توسط همدمای جذب-دفع نیتروژن در شکل ۲ نشان داده شده است. همه نمونه ها همدمای برگشت پذیر از نوع IV بر اساس دسته بندی IUPAC با منحنی پسماند نوع H_۱ و خمش آشکار در P/P_۰ = ۰/۷ از خود نشان می دهند که مشخصه ای از میعان موئینگی در مزوحفره یکنواخت است [۲۶]. مقایسه با SBA-15، ارتفاع منحنی پسماند (Hysteresis Loop) به طور آشکار کاهش می یابد که به دلیل انسداد جزئی مزوحفره ها با دوپ کردن اکسیدهای فلزی است. شکل ۲ توزیع اندازه ذرات را نشان می دهد. همان طور که مشخص است اندازه ذرات برای SBA-15 در محدوده ۶ تا ۸ نانومتر است؛ درحالی که با بارگذاری اکسیدهای فلزی Cu-Zn این اندازه ذرات در محدوده ۳-۶ نانومتر قرار می گیرند. نتایج آزمون BET نمونه ها در جدول ۱ مشخص است. همان طور که پیداست، مساحت سطح ویژه کاتالیزور SBA-15 با بارگذاری اکسیدهای فلزی تا ۵۴۲ m^۲g^{-۱} کاهش پیدا می کند و این به دلیل انسداد جزئی کانال های حفرات

۵/۸ انجام شد. ۱ گرم کاتالیزور با مقداری SiO_۲ بی اثر برای جلوگیری از ایجاد نقاط داغ در راکتور به صورت دانه ای با قطر ۲ mm بارگذاری شد و اطراف آن پشم کوارتز تعبیه شد. قبل از انجام واکنش، همه نمونه ها در هیدروژن خالص با شدت جریان ۵ cm^۳.h^{-۱} به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۵۰ °C و فشار ۱ اتمسفر مورد احیا قرار گرفتند. مخلوط گازی H_۲/CO_۲ با نسبت مولی ۳:۱ به عنوان خوراک گازی در شرایط دمایی (۳۰۰-۴۰۰ °C) و زمان اقامت (۵-۱۵ g.h.mol^{-۱}) مختلف وارد راکتور شد. شدت جریان خوراک با کنترل کننده جریان جرمی (Mass Flow Controller (MFC)) مدل FGT-۳۶۶۰ تنظیم شد. محصولات با دستگاه سوانگاری گازی مدل Varian Chrompack CP۳۸۰۰ شامل شناساگر FID همراه با ستون HP-Plot/Q شناسایی شدند. محصولات گازی نظیر CO، CO_۲ و CH_۴ با استفاده از شناساگر TCD و ستون TDX-۰۱ اندازه گیری شدند. درصد تبدیل و انتخاب پذیری با استفاده از روابط زیر تعیین شدند:

$$\text{درصد تبدیل CO}_2 = \frac{CO_{2inlet} - CO_{2outlet}}{CO_{2outlet}} \times 100\% \quad (5)$$

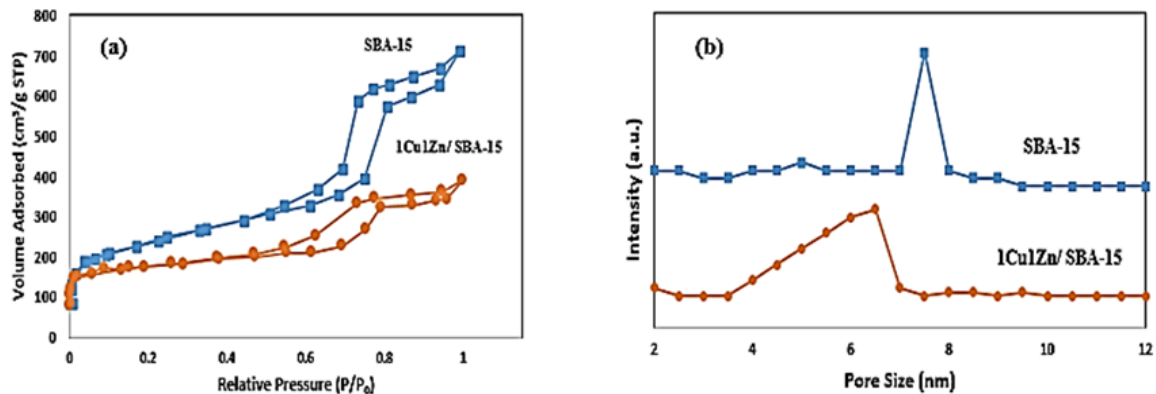
$$\text{درصد انتخاب پذیری CO} = \frac{CO_{outlet}}{CO_{2inlet} - CO_{2outlet}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{درصد انتخاب پذیری C}_n\text{H}_m = \frac{n \cdot C_nH_{moutlet}}{CO_{2inlet} - CO_{2outlet} - CO_{outlet}} \times 100\% \quad (7)$$

۳ نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه یابی کاتالیزور

طیف پراش پرتوی X مربوط به SBA-15 و ۱Cu۱Zn/



شکل ۲ ساختار تخلخل SBA-۱۵ و ۱Cu۱Zn/SBA-۱۵ (a) هم‌دمای جذب-دفع نیتروژن و (b) توزیع اندازه حفره
Figure 2. Porosity structure of SBA-15 and 1Cu1Zn/SBA-15 (a) N₂ adsorption - desorption isotherm and (b) pore size distribution

جدول ۱ خصوصیات مساحت سطح ویژه و حفره کاتالیزور ها
Table 1. Specific surface area and pore characteristics of catalysts

Catalyst	SBET (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	S _{external} (m ² g ⁻¹)	V (cm ³ g ⁻¹)	D (nm)
SBA-15	710	625	85	0.956	6.48
1Cu1Zn/SBA-15	542	512	30	0.782	4.92

در دماهای مختلف در محدوده ۳۰۰ °C - ۴۰۰ °C، زمان اقامت ۱۰ g.h.mol⁻¹ و فشار ۴ بار مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. با افزایش دمای واکنش درصد تبدیل CO₂ و انتخاب‌پذیری CO افزایش می‌یابد و این به دلیل گرماگیر بودن واکنش RWGS است. این نتایج با مطالعه قبلی روی انتخاب‌پذیری CO در شرایط مختلف واکنشی مطابقت دارد که در آن کاهش دمای واکنش از ۴۲۰ °C به ۳۶۰ °C منجر به کاهش سریع انتخاب‌پذیری CO از ۹۱٪ به ۵۱٪ شد که دور از مقادیر تعادلی است [۲۷].

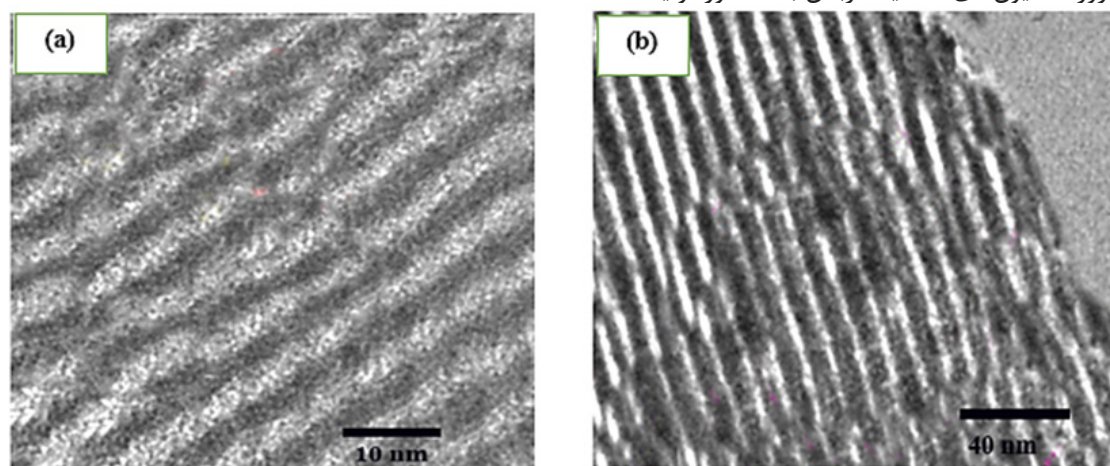
همان‌طور که از شکل ۴ پیداست، انتخاب‌پذیری هیدروکربن‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد. از آنجایی که تبدیل دی‌متیل‌اتر به هیدروکربن‌ها واکنشی

کاتالیزور اصلاح‌شده است. روند کاهشی در حجم حفرات نیز مشخص است.

شکل ۳ تصاویر HRTEM را برای نمونه‌های SBA-۱۵ و ۱Cu۱Zn/SBA-۱۵ نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست فاصله بین دو نوار در نمونه SBA-۱۵ در حدود ۷ نانومتر است که با نتایج توزیع اندازه ذره در نتایج جذب-دفع نیتروژن مطابقت دارد. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، افزودن اکسیدهای فلزی ZnO و CuO منجر به توزیع یکنواخت در کانال‌های درونی کاتالیزور ۱Cu۱Zn/SBA-۱۵ شده است و هیچ‌گونه تجمع‌ی اتفاق نیفتاده است [۲۷].

۳-۲ تأثیر دمای واکنش

هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن به‌منظور تولید LPG



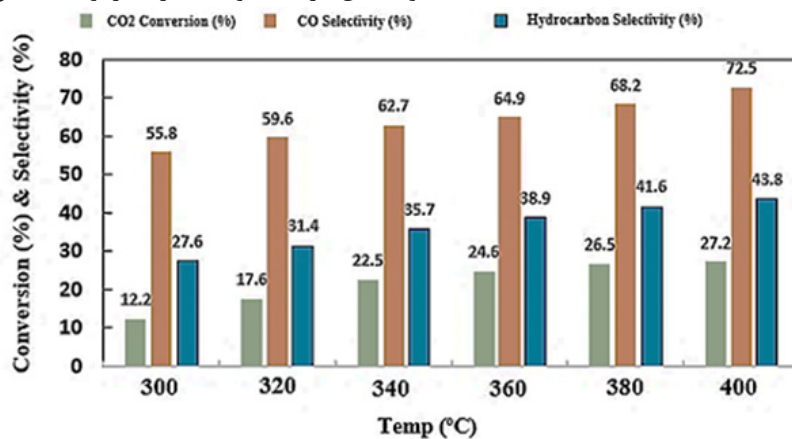
شکل ۳ HRTEM مربوط به (a) SBA-۱۵ و (b) ۱Cu۱Zn/SBA-۱۵
Figure 3. HRTEM results for (a) SBA-15 and (b) 1Cu1Zn/SBA-15

۳-۲ تأثیر زمان اقامت

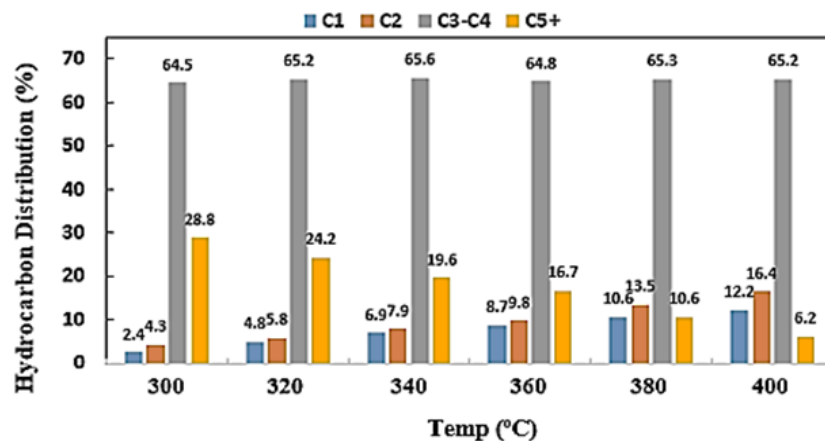
هیدروژناسیون CO_2 به LPG در مقادیر مختلف زمان اقامت در دمای 360°C و فشار ۴ بار در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. با افزایش زمان اقامت تا 10 g.h.mol^{-1} ، درصد تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری CO به ترتیب از $10/6\%$ و $52/6\%$ به $26/4\%$ و $64/9\%$ افزایش می‌یابد. افزایش زمان اقامت برای CO_2 مناسب است و برای واکنش RWGS نامطلوب است. به هر حال، با افزایش زمان اقامت تا 15 g.h.mol^{-1} ، درصد تبدیل CO_2 تغییر چندانی نمی‌کند و این نشان‌دهنده آن است که واکنش در محدوده نظری ترمودینامیکی خود می‌رسد.

گرماگیر است، انتخاب‌پذیری به‌طور سریع از $27/6\%$ در دمای 300°C به مقدار $38/9\%$ در دمای 360°C افزایش می‌یابد و به آرامی تا $43/8\%$ در دمای 400°C افزایش می‌یابد. شکل ۵ درصد توزیع محصولات هیدروکربنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست، با افزایش دما مقدار LPG افزایش می‌یابد و تا $64/8\%$ در دمای 360°C می‌رسد. بعد از این دما، افزایش چندانی در مقدار LPG تولیدی مشاهده نمی‌شود.

مقدار متان نیز با دما افزایش می‌یابد و از $2/4\%$ در دمای 300°C تا $12/2\%$ در دمای 400°C می‌رسد. در این فرایند، متان محصولی نامطلوب است و طی واکنش



شکل ۴ اثر دما بر درصد تبدیل CO_2 ، انتخاب‌پذیری CO، و انتخاب‌پذیری هیدروکربن‌ها (زمان اقامت 10 g.h.mol^{-1} و فشار ۴ بار)
Figure 4. Temperature effect on CO_2 conversion, CO selectivity, and hydrocarbon selectivity (residence time= 10 g.h.mol^{-1} , P= 4 bar)



شکل ۵ اثر دما بر درصد توزیع محصولات هیدروکربنی (زمان اقامت 10 g.h.mol^{-1} و فشار ۴ بار)
Figure 5. Temperature effect on different hydrocarbon distribution (residence time= 10 g.h.mol^{-1} , P= 4 bar)

با این وجود، محصولات هیدروکربنی توزیع پایداری را در محدوده زمان اقامت آزموده‌شده از خود نشان می‌دهند. بنابراین زمان اقامت با شدت جریان بالاتر برای تولید LPG توسط هیدروژناسیون CO_2 مناسب است. افزایش زمان اقامت منجر به افزایش متان نیز می‌شود و بنابراین، مقدار بهینه زمان اقامت که در آن

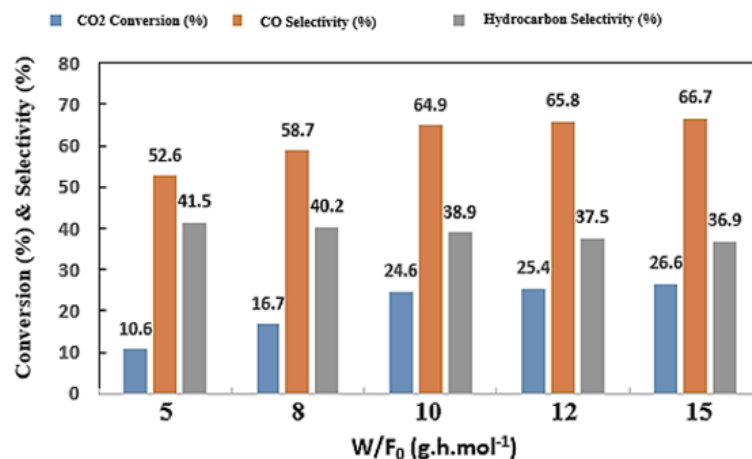
جانبی تولید می‌شود و افزایش مقدار آن برای فرایند مناسب نیست. بنابراین، دمای بهینه که در آن مقدار LPG چشمگیر باشد و مقدار متان نیز زیاد افزایش نیابد، از اهمیت زیادی برخوردار است. به همین دلیل، دمای 360°C دمایی بهینه برای به حداکثر رساندن LPG است.

بوتان و همچنین درصد تبدیل CO_2 افزایش می‌یابد. به علاوه، بازده زیاد CO در محصولات در فرایند بدون افزودن CO مشاهده می‌شود و این به دلیل انجام واکنش RWGS است. همچنین انتخاب‌پذیری محصولات هیدروکربنی در فرایند شامل افزودن CO در حدود ۴۱/۵٪ است که از فرایند بدون افزودن CO بیشتر است. بنابراین افزودن CO به خوراک می‌تواند روشی مؤثر در بهبود عملکرد باشد.

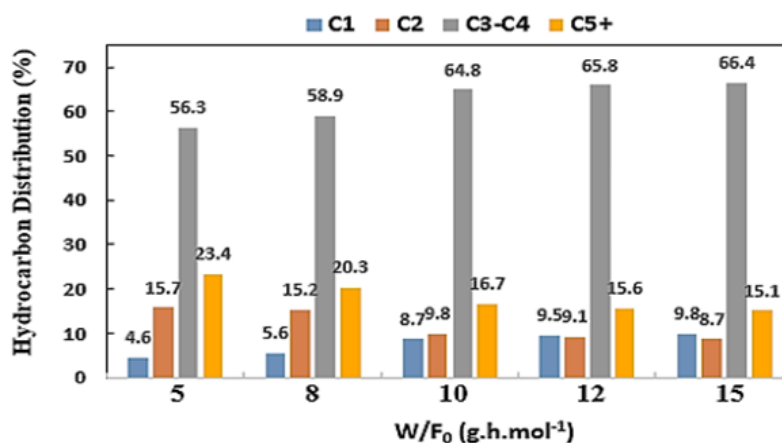
مقدار LPG به حداکثر مقدار برسد و متان نیز زیاد تولید نشود، بسیار مهم است. این مقدار بهینه برابر 10 g.h.mol^{-1} به دست می‌آید.

۳-۳ تأثیر خوراک ورودی

جدول ۲ تأثیر خوراک ورودی به راکتور بر روی درصد تبدیل CO_2 و توزیع محصولات را نشان می‌دهد.



شکل ۶ اثر زمان اقامت بر درصد تبدیل CO_2 ، انتخاب‌پذیری CO ، و انتخاب‌پذیری هیدروکربن‌ها (دما = 360°C و فشار = ۴ بار)
Figure 6. Residence time effect on CO_2 conversion, CO selectivity, and hydrocarbon selectivity ($T=360^\circ\text{C}$, $P=4 \text{ bar}$)



شکل ۷ اثر زمان اقامت بر درصد توزیع محصولات مختلف هیدروکربنی (دما = 360°C و فشار = ۴ بار)
Figure 7. Residence time effect on different hydrocarbon distribution ($T=360^\circ\text{C}$, $P=4 \text{ bar}$)

۴-۳ پایداری کاتالیزور

شکل ۸ عملکرد طول عمر کاتالیزور را در شرایط بهینه عملیاتی ($T=360^\circ\text{C}$ و $W/F_0=10 \text{ g.h.mol}^{-1}$) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، کاتالیزور پایداری خوبی را تا ۸۵ ساعت نشان می‌دهد بدون اینکه غیرفعال شدن آشکاری رخ دهد. در این مدت، درصد تبدیل در حدود ۲۴/۶ ثابت نگه داشته شد. به علاوه، انتخاب‌پذیری متان، LPG و C^{5+} به ترتیب در مقادیر

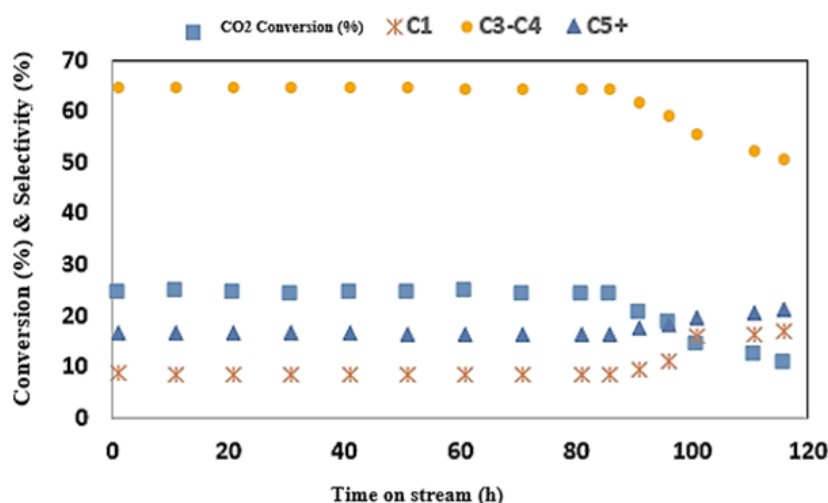
دهد. افزودن CO (افزایش فشار جزئی CO) در خوراک به منظور جلوگیری از انجام واکنش RWGS است که واکنش جانبی اصلی در این فرایند است. افزایش فشار جزئی محصول در فاز گازی در واکنش برگشت‌پذیر RWGS منجر به توقف واکنش رفت می‌شود و واکنش در جهت عکس اتفاق می‌افتد. همان‌طور که از جدول مشخص است با افزودن CO انتخاب‌پذیری پروپان و

جدول ۲ اثر ترکیبات مختلف گاز ورودی بر توزیع محصولات
Table 2. Reaction results with difference inlet gas composition

Inlet Gas	CO ₂ Conversion (%)	HCs selectivity	Product distribution (%)			
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈ - C ₄ H ₁₀	C ⁺ ₅
H ₂ /CO ₂	24.6	38.9	8.7	9.8	64.8	16.7
H ₂ /CO ₂ /CO	27.4	41.5	7.6	10.2	66.9	17.1

افزایش می یابد. بنابراین، دمای بهینه بایستی انتخاب شود تا علاوه بر افزایش تبدیل CO_p، مقدار محصول CO افزایش زیادی پیدا نکند. افزایش زمان اقامت منجر به افزایش درصد تبدیل CO_p می شود؛ ولی می تواند محصولات جانبی نظیر متان را نیز افزایش دهد. بنابراین زمان اقامت بهینه در این فرایند می تواند حداکثر محصولات مطلوب را تعیین کند. نتایج نشان داد با افزودن CO انتخاب پذیری پروپان و بوتان و همچنین درصد تبدیل CO_p افزایش می یابد. به علاوه، بازده زیاد CO در محصولات در فرایند بدون افزودن CO مشاهده می شود و این به دلیل انجام واکنش RWGS است. همچنین ارزیابی عملکرد عمر کاتالیزور نشان داد که

ثابت ۸/۷، ۶۴/۸ و ۱۶/۷ باقی ماند. همچنین، مشخص است که بعد از ۸۵ ساعت، کاتالیزور به آرامی غیرفعال می شود، به طوری که درصد تبدیل CO_p از ۲۴/۶٪ به ۲۰/۶٪ و انتخاب پذیری LPG از ۶۴/۸٪ به ۶۱/۹٪ می رسد. مقادیر متان و C⁺₅ بعد از گذشت زمان ۸۵ ساعت افزایش می یابد که نشان می دهد به ازای کاهش محصولات اصلی مانند LPG، واکنش های جانبی منجر به افزایش محصولات نامطلوب متان و C⁺₅ می شوند. این داده ها نشان می دهد که کاتالیزور سنتز شده از پایداری خوبی برخوردار است و در فرایند هیدروژناسیون CO_p برای تولید LPG انتخاب پذیری مناسبی دارد.



شکل ۸ ارزیابی عملکرد طول عمر کاتالیزور (زمان اقامت = ۱۰ g.h.mol⁻¹، دما = ۳۶۰ °C و فشار = ۴ بار)
Figure 8. Catalyst lifetime test (residence time = 10 g.h.mol⁻¹, T= 360 oC, P = 4 bar)

کاتالیزور توسعه داده شده پایداری مناسبی تا ۸۵ ساعت از خود نشان می دهد. تا این مدت، مقدار تبدیل CO_p و انتخاب پذیری LPG تغییری نمی کنند. نتایج نشان داد که این کاتالیزور برای فرایند تبدیل CO_p به LPG بسیار مناسب است.

تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله از همکاری شرکت فناوری خدمات چاه پیمای اکسیر بابت خدمات آزمایشگاهی و تأمین دستگاه سوانگاری تشکر و قدردانی می کند.

۴ نتیجه گیری

در این مطالعه فرایند هیدروژناسیون CO_p برای تولید LPG بر روی کاتالیزور ۱۵-Cu/Zn/SBA-۱ مورد مطالعه قرار گرفت. عوامل مختلف موثر بر عملکرد کاتالیزوری نظیر دما، زمان اقامت و افزودن CO مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای حداکثر درصد تبدیل CO_p و انتخاب پذیری LPG در دمای ۳۶۰ °C و زمان اقامت ۱۰ g.h.mol⁻¹ است. در این شرایط، مقدار تبدیل CO_p برابر ۲۴/۶٪ و انتخاب پذیری LPG برابر ۶۴/۸٪ به دست آمد. با افزایش دمای واکنش، درصد تبدیل CO_p افزایش می یابد؛ ولی درصد انتخاب پذیری CO نیز

مراجع

- [1] Hu J., Yu F. and Lu Y., Application of Fischer-Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion, *Catalysts*, 2, 303-326, 2012.
- [2] Unruh D., Pabst K. and Schaub G., Fischer-Tropsch Synfuels from Biomass: Maximizing Carbon Efficiency and Hydrocarbon Yield, *Energy & Fuels*, 24, 2634-2641, 2010.
- [3] Ghasemi M., Mohammadi M. and Sedighi M., Sustainable Production of Light Olefins from Greenhouse Gas CO₂ over Sapo-34 Supported Modified Cerium Oxide, *Microporous and Mesoporous Materials*, 297, 110029, 2020.
- [4] Sedighi M., Ghasemi M., Mohammadi M. and Hassan S.H., A Novel Application of a Neuro-Fuzzy Computational Technique in Modeling of Thermal Cracking of Heavy Feedstock to Light Olefin, *RSC Advances*, 4, 28390-28399, 2014.
- [5] Sedighi M. and Mohammadi M., Simulation of Fluidized Bed Reactor Using Computational Fluid Dynamics in the Process of Methanol Conversion to Light Olefins; Kinetic Modeling Study, *Journal of Petroleum Research*, 31, 103-115, 2022.
- [6] Sedighi M. and Mohammadi M., CO₂ Hydrogenation to Light Olefins over Cu-CeO₂/SAPO-34 Catalysts: Product Distribution and Optimization, *Journal of CO₂ Utilization*, 35, 236-244, 2020.
- [7] Saeidi S., Najari S., Fazlollahi F., Nikoo M.K., Sefidkon F., Klemeš J.J. and Baxter L.L., Mechanisms and Kinetics of CO₂ Hydrogenation to Value-Added Products: A Detailed Review on Current Status and Future Trends, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1292-1311, 2017.
- [8] Numpilai T., Wattanakit C., Chareonpanich M., Limtrakul J. and Witoon T., Optimization of Synthesis Condition for CO₂ Hydrogenation to Light Olefins over In₂O₃ Admixed with SAPO-34, *Energy Conversion and Management*, 180, 511-523, 2019.
- [9] Gao J., Jia C. and Liu B., Direct and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethylene and Propene by Bifunctional Catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 7, 5602-5607, 2017.
- [10] Park Y.-K., Park K.-C. and Ihm S.-K., Hydrocarbon Synthesis through CO₂ Hydrogenation over CuZnOZrO₂/Zeolite Hybrid Catalysts, *Catalysis Today*, 44, 165-173, 1998.
- [11] Li C., Ban H., Cai W., Zhang Y., Li Z. and Fujimoto K., Direct Synthesis of Iso-Butane from Synthesis Gas or CO₂ over CuZnZrAl/Pd-β Hybrid Catalyst, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, 974-982, 2017.
- [12] Li Z., Wang J., Qu Y., Liu H., Tang C., Miao S., Feng Z., An H. and Li C., Highly Selective Conversion of Carbon Dioxide to Lower Olefins, *ACS Catalysis*, 7, 8544-8548, 2017.
- [13] Owen R.E., Plucinski P., Mattia D., Torrente-Murciano L., Ting V.P. and Jones M.D., Effect of Support of Co-Na-Mo Catalysts on the Direct Conversion of CO₂ to Hydrocarbons, *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 97-103, 2016.
- [14] Li C., Yuan X. and Fujimoto K., Direct Synthesis of LPG from Carbon Dioxide over Hybrid Catalysts Comprising Modified Methanol Synthesis Catalyst and B-Type Zeolite, *Applied Catalysis A: General*, 475, 155-160, 2014.
- [15] Sedighi M., Mohammadi M. and Sedighi M., Green SAPO-5 Supported NiO Nanoparticles as a Novel Adsorbent for Removal of Petroleum Asphaltenes: Financial Assessment, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171, 1433-1442, 2018.
- [16] Nouri M., Sedighi M., Ghasemi M. and Mohammadi M., Evaluation of Solvent Dearomatization Effect in Heavy Feedstock Thermal Cracking to Light Olefin: An Optimization Study, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 1700-1709, 2013.
- [17] Fujiwara M. and Souma Y., Hydrocarbon Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen over Cu-Zn-Cr Oxide/Zeolite Hybrid Catalysts, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 767-768, 1992.
- [18] Lan L., Wang A. and Wang Y., CO₂ Hydrogenation to Lower Hydrocarbons over ZSM-5-Supported Catalysts in a Dielectric-Barrier Discharge Plasma Reactor, *Catalysis Communications*, 130, 105761, 2019.
- [19] Kruk M., Jaroniec M., Ko C.H. and Ryoo R., Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *Chemistry of Materials*, 12, 1961-1968, 2000.
- [20] Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R. and Yamashita H., Functionalized Mesoporous SBA-15 Silica: Recent Trends and Catalytic Ap-

- plications, *Nanoscale*, 12, 11333-11363, 2020.
- [21] Hoang V.-T., Huang Q., Eić M., Do T.-O. and Kaliaguine S., Structure and Diffusion Characterization of SBA-15 Materials, *Langmuir*, 21, 2051-2057, 2005.
- [22] Yang C.-M., Zibrowius B., Schmidt W. and Schüth F., Consecutive Generation of Mesopores and Micropores in SBA-15, *Chemistry of Materials*, 15, 3739-3741, 2003.
- [23] Rahimi K., Towfighi J., Sedighi M., Masoumi S. and Kooshki Z., The Effects of SiO₂/Al₂O₃ and H₂O/Al₂O₃ Molar Ratios on SAPO-34 Catalysts in Methanol to Olefins (MTO) Process Using Experimental Design, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 123-131, 2016.
- [24] Petre A., Carbajo J., Rosal R., Garcia-Calvo E. and Perdigón-Melón J., CuO/SBA-15 Catalyst for the Catalytic Ozonation of Mesoxalic and Oxalic Acids. Water Matrix Effects, *Chemical Engineering Journal*, 225, 164-173, 2013.
- [25] Gervasini A. and Bennici S., Dispersion and Surface States of Copper Catalysts by Temperature-Programmed-Reduction of Oxidized Surfaces (s-TPR), *Applied Catalysis A: General*, 281, 199-205, 2005.
- [26] Sing K.S., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619, 1985.
- [27] Cai L., Li H., Zhang H., Fan W., Wang J., Wang Y., Wang X., Tang Y. and Song Y., Enhanced Performance of the Tangerines-Like CuO-Based Gas Sensor Using ZnO Nanowire Arrays, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 118, 105196, 2020.