



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2024.2025749.1955



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

Investigating the Efficacy of H-Beta Zeolite Catalyst Modified by Zirconium Nanoparticles in Direct LPG Synthesis from Carbon Dioxide

Mehdi Sedighi^{1*}

¹ Department of Chemical Engineering, University of Qom, Qom, Iran

Received: 1 Feb 2024

Accepted: 27 Apr 2024

Abstract

Carbon dioxide is a critical driver of climate change and a significant byproduct of numerous anthropogenic activities, particularly industrial processes. Contemporary developments in the energy sector underscore the necessity of CO₂ valorization, specifically its transformation into valuable chemicals or fuels. This study focuses on the direct hydrogenation of carbon dioxide for the synthesis of liquefied petroleum gas (LPG). The research utilizes a beta zeolite catalyst augmented with zirconium nanoparticles to investigate the direct hydrogenation of carbon dioxide for liquefied petroleum gas (LPG) synthesis. The experimental protocol employs a fixed bed reactor to evaluate crucial operational variables, including reaction temperature and residence time. The results indicate that optimal conditions for liquid gas production are achieved at a temperature of 380°C with a residence time of 12 g.h.mol⁻¹. Under these specified experimental parameters, the study reports a carbon dioxide conversion rate of 29.2% and a selectivity of 39.3% towards hydrocarbon products. The distribution of hydrocarbon products was further analyzed, revealing that ethane, LPG, and C₂⁺ hydrocarbons comprised 10.2%, 66.2%, and 15.2% of the product stream, respectively. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy of pyridine adsorption on the Zr/zeolite-β catalyst identified the formation of new Brønsted and Lewis acid sites, which are essential for facilitating the chemical conversion of carbon dioxide. The catalyst demonstrated remarkable stability, maintaining its activity over an extended period of 100 hours without any detectable deactivation. During the experimental period, the carbon dioxide conversion rate remained consistently stable at approximately 20.5%. Additionally, the catalyst exhibited high selectivity towards the desired products, achieving selectivities of 10.8% for methane, 60.5% for LPG, and 18.3% for C₂⁺ hydrocarbons. However, after 100 hours of operation, catalyst deactivation was observed, resulting in a decline in CO₂ conversion to 12.3% and a reduction in LPG selectivity to 52.4%.

Keyword: LPG Synthesis, Carbon Dioxide Hydrogenation, Acidity, Deactivation, Selectivity

* sedighi@qom.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Sedighi, M., "Investigating the Efficacy of H-Beta Zeolite Catalyst Modified by Zirconium Nanoparticles in Direct LPG Synthesis from Carbon Dioxide", Journal of Farayandno – Vol. 19 – No. 85, pp. 5-19, In Persian, (2024).



DOI: 10.22034/farayandno.2024.2025749.1955



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

بررسی عملکرد کاتالیست زئولیت H-Beta اصلاح شده با نانو ذرات زیر کونیوم در تولید مستقیم گاز مایع با استفاده از از کربن دی اکسید

* مهدی صدیقی¹

¹ دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه قم، قم، ایران

دریافت: 1402/11/12 پذیرش: 1403/02/08

چکیده

کربن دی اکسید یکی از عوامل اصلی تغییرات آب و هوایی و محصول مهم بسیاری از فعالیت های انسانی، به ویژه تولید صنعتی است. امروزه یکی از اهداف اصلی در زمینه انرژی، تبدیل شیمیایی CO₂ به مواد شیمیایی یا سوخت با ارزش است. هدف اصلی این مطالعه بررسی تولید مستقیم گاز مایع از طریق هیدروژناسیون کربن دی اکسید با استفاده از کاتالیست زئولیت بتا اصلاح شده با نانوذرات زیر کونیوم است. این مطالعه در راکتور بستر ثابت انجام شد و پارامترهای عملیاتی مانند دمای واکنش و زمان اقامت مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای تولید گاز مایع در دمای 380 °C و زمان اقامت 12 g.h.mol⁻¹ می باشد. در این شرایط درصد تبدیل CO₂ و درصد انتخاب پذیری محصولات هیدروکربنی به ترتیب برابر 29/2 و 39/3 درصد به دست آمد. نتایج درصد توزیع محصولات اتان، گاز مایع و C₅⁺ به ترتیب برابر 10/2، 66/2 و 15/2 درصد به دست آمد. نتایج آزمون FTIR مربوط به جذب پیریدین در Zr/ Zeolite-β نشان داد که سایت های اسیدی جدید برونستد و لوویس به وجود آمدند و این سایت های اسیدی نقش مهمی در فرایند تبدیل شیمیایی کربن دی اکسید دارند. نتایج پایداری کاتالیست عملکرد مناسبی را تا 100 ساعت بدون غیرفعال شدن نشان داد. در طول این مدت، درصد تبدیل CO₂ در حدود 20/5 درصد ثابت باقی ماند. علاوه بر این، انتخاب پذیری برای متان، LPG و C₅⁺ به ترتیب مقادیر 10/8، 60/5 و 18/3 درصد می باشد. پس از 100 ساعت، غیرفعال شدن کاتالیست اتفاق می افتد و باعث کاهش تبدیل CO₂ به 12/3 درصد و انتخاب پذیری LPG به 52/4 درصد می شود.

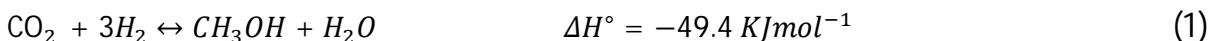
کلمات کلیدی: سنتز LPG، هیدروژناسیون کربن دی اکسید، اسیدیته، غیر فعال شدن، انتخاب پذیری

* sedighi@qom.ac.ir

1- مقدمه

انتشار گاز کربن دی‌اکسید یک موضوع حیاتی است که تأثیرات گسترده‌ای بر محیط زیست و سلامت انسان‌ها دارد. تحقیقات نشان داده است که عوامل مختلف از جمله تولید ناخالص داخلی، توسعه مالی، جمعیت، شهرنشینی، رشد اقتصادی و مصرف انرژی تأثیر مستقیم بر انتشار گاز کربن دی‌اکسید دارد. همچنین، اثرات آلودگی هوا و انتشار گازهای آلاینده بر امید به زندگی مردان و زنان نقش مهمی در سلامت جامعه دارد. به طور کلی، بررسی عوامل مؤثر بر انتشار گاز کربن دی‌اکسید و کنترل آن از اهمیت بالایی برای حفظ محیط زیست و سلامت عموم جامعه برخوردار است [1]. انتشار گازهای گلخانه‌ای، از جمله گاز کربن دی‌اکسید، می‌تواند منجر به تغییرات آب و هوایی، افزایش دما و تأثیرات نامطلوب بر محیط زیست و سلامتی انسان‌ها شود. این گازها با جذب نور فرسرخ، افزایش انرژی مولکول‌ها را به دنبال دارند و باعث افزایش گرمایش جهانی می‌شوند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که انتشار گازهای گلخانه‌ای، به ویژه کربن-دی‌اکسید، باعث تغییرات آب و هوایی شده و در دو دهه اخیر میانگین دمای زمین 1°C افزایش یافته است. این تغییرات منجر به تأثیرات جدی بر جامعه، محیط زیست و سلامت عموم جامعه می‌شود [2]. از روش‌های مختلفی برای حذف کربن دی‌اکسید از جریان‌های گازی استفاده می‌شود که شامل استفاده از زئولیت به عنوان جاذب با روش غربال مولکولی، روش جذب سطحی و روش جذب شیمیایی می‌باشد [3]. این روش‌ها از جمله مناسب‌ترین روش‌های جداسازی گاز کربن دی‌اکسید در نیروگاه‌های برق پس از واکنش احتراق هستند. به علاوه، استفاده از جاذب‌هایی مانند مایعات یونی، آلکانول آمین‌ها و محلول‌های آبی آنها نیز در روش جذب شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است [4]. این روش‌ها با تأثیرگذاری بر عواملی مانند بازده جذب کربن دی‌اکسید، میزان جذب و انرژی مورد نیاز برای بازیابی آن، به حذف دقیق‌تر گاز کربن دی‌اکسید کمک می‌کنند [5].

تبدیل کربن دی‌اکسید به هیدروکربن‌ها راهی برای جایگزینی وابستگی به سوخت‌های فسیلی و کاهش تجمع CO_2 اضافی در جو ارائه می‌دهد [6]. دو روش کلی برای تبدیل CO_2 به هیدروکربن‌ها وجود دارد. یک روش هیدروژناسیون مستقیم از طریق متانول واسطه است که شامل هیدروژناسیون مستقیم CO_2 به هیدروکربن‌ها از طریق متانول به عنوان یک واسطه است [7]. در این روش CO_2 با هیدروژن واکنش داده و متانول را تشکیل می‌دهد. سپس متانول به عنوان یک واسطه عمل می‌کند و تحت واکنش‌های بیشتری برای تولید هیدروکربن‌ها (مانند الفین‌ها، آروماتیک‌ها و آلکان‌ها) قرار می‌گیرد. طراحی کاتالیزور، عملکرد و مکانیسم‌های واکنش نقش مهمی در این فرآیند دارند. دو مسیر غیر مستقیم اصلی برای سنتز هیدروکربن‌ها از CO_2 وجود دارد [8]. مسیر متانول که در آن CO_2 ابتدا به متانول تبدیل می‌شود (واکنش 1) و سپس به هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود [9]:
واکنش سنتز متانول:



مسیر دیگر روش واکنش جابجایی آب گاز 1 و سنتز فیشر-تروپش 2 است که در آن دی‌اکسید کربن از طریق واکنش معکوس جابجایی آب - گاز (واکنش 2) به CO تبدیل می‌شود و سپس هیدروکربن‌ها با استفاده از فرآیند FTS اصلاح شده تشکیل می‌شوند:

¹ Water-Gas Shift Reaction (WGSR)

² Fischer-Tropsch (FT)

واکنش معکوس جابجایی گاز آب:



کاتالیزورها در فرآیندهای تبدیل CO_2 نقش مهمی دارند. CO_2 مولکولی پایدار است و تبدیل مستقیم آن به ترکیبات هیدروکربنی با موانع ترمودینامیکی و سینتیکی مواجه است [10]. کاتالیزورها به عنوان تسهیل کننده عمل می کنند و انرژی فعال سازی مورد نیاز برای واکنش ها را کاهش می دهند. کاتالیزورهای ناهمگن در سطح مشترک بین سطوح جامد و فازهای گازی یا مایع عمل می کنند. کاتالیزورها بر گزینش پذیری تبدیل CO_2 تأثیر می گذارند و آن را به سمت محصولات هدف خاص هدایت می کنند و کارایی کلی فرآیند را افزایش می دهند و آن را از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می کنند [11].

بشیری و همکاران [12] یک استراتژی اصلاح را با استفاده از پروموتورهای چند فلزی K-X (X= La, Mn, Zn) در شبکه $\text{Fe-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ مورد بررسی قرار دادند. هدف آنها توسعه کاتالیزور کارآمدتر برای سنتز الفین ها از هیدروژناسیون CO_2 بود. نتایج نشان داد که با تغییر ترکیب کاتالیزور، توزیع محصول و توقف محصول متان رخ می دهد که منجر به افزایش گزینش پذیری الفین ها شد. ویسکونتی و همکاران [13]. تبدیل کربن دی اکسید به الفین های سبک ($\text{C}_2^- - \text{C}_4^-$) را با استفاده از کاتالیزور جدید بر پایه آهن ارتقا یافته با K با مساحت سطح بالا بررسی کردند. کاتالیزور با تجزیه حرارتی کمپلکس های گلیکولات آمونیوم و سپس آغشته کردن با محلول آبی کربنات پتاسیم، و سپس خشک کردن و تکلیس تهیه شد. مدت زمان کلسینه کردن به طور قابل توجهی بر خواص و ساختار کاتالیزور و همچنین وضعیت اکسیداسیون آهن تأثیر گذاشت. تکلیس سریع منجر به ایجاد ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ شد. کاتالیزور بر پایه آهن ارتقا یافته با K در هیدروژناسیون CO_2 برای تولید الفین ها در شرایط فرآیند ملایم (300°C و 5 بار) بسیار فعال بود. سایت های کاتالیزوری نوع II (کاربیدهای آهن) سنتز اولیه الفین را آغاز کردند. سایت های کاتالیزوری نوع III (Fe^0) منجر به هیدروژناسیون الفین های بعدی بودند و سایت های کاتالیزوری نوع I (Fe_3O_4) به واکنش RWGS کمک کردند. در این فرایند، CO محصول اولیه هیدروژناسیون بود. هیدروکربن ها از طریق هیدروژناسیون CO، به دنبال مکانیزم نوع فیشر-تروپش تشکیل می شوند. نتایج نشان داد که کاتالیزور K-Fe آماده شده بر پودرهای تجاری $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Fe_3O_4 از نقطه نظر درصد تبدیل CO_2 و انتخاب پذیری الفین $\text{C}_2^- - \text{C}_4^-$ عملکرد بهتری داشت.

ساتونگ و همکاران [14] به بررسی سنتز الفین های سبک توسط هیدروژناسیون CO_2 بر روی کاتالیزورهای دو فلزی Fe-Co تقویت شده با K بر روی Al_2O_3 پرداختند. افزودن مقدار کمی پتاسیم به کاتالیزور Fe-Co به طور قابل توجهی تشکیل الفین های $\text{C}_2^- - \text{C}_4^-$ را افزایش داد. وقتی نسبت اتمی K/Fe برابر 1 بود، این الفین های سبک محصولات غالب در بین هیدروکربن های C_2^+ بودند. آزمایش ها نشان داد که افزودن پتاسیم منجر به کاهش جذب هیدروژن می شود اما جذب CO_2 روی سطح کاتالیزور را افزایش می دهد. این تغییر در رفتار جذب به افزایش تولید الفین های سبک کمک کرد. تحت شرایط 573 کلوین و فشار 1 بار، کاتالیزور Fe-Co/ Al_2O_3 با K ارتقا یافته بهتر از کاتالیزور Fe-Mn/ Al_2O_3 ارتقا یافته با K عمل کرد. الفین های سبک از طریق واکنش های دو مرحله ای روی کاتالیزورهای Fe-Co اصلاح شده با K تشکیل شدند. اولین مرحله شامل تشکیل یک واسطه CO بود و سپس هیدروژناسیون یا تبدیل

کربن مزو متخلخل³ را با اندازه حفره 6/9 نانومتر سنتز کردند. این MPC به عنوان یک ماده پشتیبان برای نانوذرات اکسی کاربید آهن (به عنوان سایت‌های فعال برای واکنش هیدروژناسیون CO₂)، نقش ایفا می‌کرد. با ترکیب واکنش جابجایی آب-گاز و واکنش‌های فیشر-تروپش، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد MPC باعث تشکیل فاز فعال کاربیدی آهن و تسهیل انتشار سریع هیدروکربن‌ها شد. در نتیجه، کاتالیزور آهن ارتقا داده شده با MPC منجر به انتخاب‌پذیری هیدروکربن C₅⁺ در حدود 44/5% و با تبدیل برابر با 50/6% در دمای 300 °C، فشار 2/5 مگاپاسکال و نسبت H₂/CO₂ برابر 3 شد.

گاز LPG یکی از محصولات جانبی صنعت نفت است که شامل پروپان، پروپیلن، بوتان و بوتیلن در نسبت‌های مختلف است. البته قسمت عمده LPG از پروپان و بوتان با نسبتی تقریباً مساوی تشکیل شده است. در مقایسه بنزین و CNG باید گفت که این گاز، اکتان بالایی دارد و تمیز می‌سوزد و معمولاً میزان تولید گازهای خروجی آن پایین است. وسایل نقلیه با سوخت LPG نسبت به وسایل بنزین سوز و گازوئیل سوز آلودگی کمتری دارند. میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای و اکسیدهای نیتروژن حاصل از احتراق LPG در وسایل نقلیه، کمتر از بنزین و گازوئیل است. همچنین در مرحله تولید، انتقال و سوخت‌گیری، به دلیل ماهیت گازی LPG، بر خلاف بنزین و افزودنی‌های آن مثل MTBE آلودگی برای آب‌های زیرزمینی را ندارد. اخیراً تحقیقاتی بر روی استفاده از CO₂ برای تولید سوخت مانند متانول، متان و حتی بنزین انجام شده است. این امر به کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی و حرکت به سمت منابع انرژی پایدارتر کمک می‌کند تولید گاز مایع از CO₂ می‌تواند به ایجاد شغل و توسعه فناوری‌های جدید منجر شود. این فرآیند می‌تواند به کاهش آلودگی هوا ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی کمک کند. استفاده از CO₂ به عنوان ماده اولیه می‌تواند به کاهش مصرف منابع فسیلی و حفاظت از محیط زیست بیانجامد. البته چالش‌هایی در رابطه با این فناوری وجود دارد. هزینه تولید گاز مایع از CO₂ نسبتاً بالا است. علاوه بر آن، توسعه فناوری‌های کارآمدتر و کاهش هزینه‌ها برای گسترش کاربرد این فرآیند ضروری است. همچنین، ایجاد زیرساخت‌های مناسب برای ذخیره‌سازی و حمل و نقل گاز مایع CO₂ نیاز است.

تونگ و همکاران به بررسی استفاده از کربن‌دی‌اکسید برای سنتز سوخت‌های مایع سازگار با محیط زیست به عنوان جایگزینی برای کاهش منابع نفتی پرداختند. آنها کاتالیزور اکسید فلزی CuZnZr (CZZ) و زئولیت SAPO-34 را به ترتیب از طریق رسوب همزمان و سنتز هیدروترمال سنتز کردند. علاوه بر این، فلزات مختلف Mn، Zn و Zr را به روش تلقیح به زئولیت SAPO-34 اضافه کردند تا MeSAPO-34 ایجاد شود. نتایج آنها نشان داد که مخلوط گرانولی از CZZ و MeSAPO-34 به طور موثر در هیدروژناسیون یک مرحله‌ای CO₂ به گاز مایع مورد استفاده قرار گرفت. مقدار مناسب بارگذاری فلز Zr باعث ایجاد حداقل فروپاشی چارچوب زئولیت در مقایسه با مقادیر مشابه منگنز و روی شد. این پایداری برای دستیابی به فعالیت کاتالیزوری بالاتر مطلوب بود. تنظیم چگالی و قدرت اسید، همراه با تنظیم نسبت وزنی CZZ به MeSAPO-34، به طور قابل توجهی بر انتخاب‌پذیری LPG تأثیر گذاشت. همچنین نتایج نشان داد که بیشترین انتخاب‌پذیری LPG (86%) نسبت به کاتالیزور CZZ/5% ZrSAPO-34 در فشار 2 مگاپاسکال، دمای 350 °C و H₂/CO₂ برابر 3 به دست آمد [16]. لو و همکاران [17] رویکرد جدیدی را برای تبدیل مستقیم کربن‌دی‌اکسید به سوخت‌های مایع ارزشمند، به ویژه گاز مایع بررسی کردند. کاتالیزور مورد استفاده آنها در این پژوهش از

³ Mesoporous Carbon (MPC)

دو جزء شامل اکسید ایندیم برای سنتز متانول و SSZ-13 برای تولید الفین تشکیل شد. این کاتالیزور هیدروژناسیون مستقیم CO₂ به الفین‌های سبک از جمله اتیلن و پروپین را تسهیل می‌کند. این فرآیند برای تولید سوخت پایدار بسیار مطلوب است. کاتالیزور دو منظوره In₂O₃/SSZ-13 گزینش پذیری بالایی را برای تولید LPG نشان داد. پس از یک زمان 100 ساعت، هیچ غیرفعال سازی قابل توجهی مشاهده نشد.

ژئولیت‌هایی با ساختار بتا به طور گسترده‌ای برای کنترل انتشار آلاینده‌های خودرو، تصفیه صنعتی گازهای آلاینده و کاهش VOC، NO_x و N₂O استفاده می‌شوند. همچنین کاتالیزورهای فرآیندی ایده‌آل برای ارتقاء سوخت، تولید مواد واسطه پتروشیمی و فرآوری مواد شیمیایی ایده‌آل هستند [18]. ژئولیت‌ها همچنین برای اهداف جذب مانند حذف بو و جایگزینی کربن فعال مناسب هستند. انتخاب‌پذیری کاتالیزور ژئولیت H-Beta اجازه می‌دهد تا مولکول‌ها از نظر اندازه و ساختار تمیز داده شوند. اسیدیته متناسب کاتالیست ژئولیت H-Beta برای قابلیت انعطاف‌پذیری بالای آن منجر به کاربرد گسترده در فرایندها می‌شود [19]. در این تحقیق، هدف بررسی سنتز LPG توسط هیدروژناسیون کربن‌دی‌اکسید با استفاده از کاتالیست ژئولیت H-Beta اصلاح شده با زیرکونیوم است. در این مطالعه، تمامی واکنش‌ها در یک راکتور بستر ثابت انجام شد و اثر پارامترهای عملیاتی نظیر زمان اقامت، دما و خوراک ورودی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین به منظور افزایش انتخاب‌پذیری و درصد تبدیل ژئولیت H-Beta با نانوذرات زیرکونیوم اصلاح شد. عملکرد پایداری کاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفت.

2- سنتز کاتالیست

آماده سازی کاتالیست ژئولیت اصلاح شده با استفاده از روش دو مرحله‌ای سنتز انجام شد. ژئولیت H-Beta (Zeolyst) با نسبت Si/Al برابر 19 ابتدا توسط محلول نیتریک اسید و سپس در دمای 100 °C به مدت 20 ساعت توسط آب مقطر شسته شد. بعد از آن، در دمای 60 °C و تحت خلا خشک شد. نمونه به دست آمده در دمای 400 °C به مدت 4 ساعت کلسینه شد تا Si-Beta بدست آید. از روش تبادل یونی برای اصلاح Si-Beta با زیرکونیوم به کار گرفته شد. مقادیر مناسبی از Si-Beta و زیرکونیوم (IV) دی‌کلرید برای به دست آوردن مخلوط ژئولیت حاوی Zr، در ابعاد ریز آسیاب شدند. سپس مخلوط در دمای 550 °C به مدت 6 ساعت با نرخ حرارتی 2 °C/min کلسینه شد تا Zr-Beta بدست آید.

2-1 مشخصه یابی کاتالیست

به منظور بررسی ساختار و بلورینگی کاتالیست از پراش‌سنجی پرتو ایکس⁴ مدل Bruker D8 استفاده شد. بازتابش Kα از Cu (λ Kα = 1.78897 Å) در شرایط 40 KV و 30 mA صورت گرفته است. تصویر XRD در محدوده 2θ از 5 تا 50 درجه ثبت شده است. برای مشخص شدن مساحت سطح کاتالیست سنتز شده از دستگاه مدل Quantachrome Autosorb استفاده شد. مساحت سطح ویژه و حجم حفرات کاتالیست با استفاده از تئوری BET⁵ و BJH بر اساس جذب و دفع گاز نیتروژن در دمای 77 کلون اندازه‌گیری شده است. آنالیز FT-IR با استفاده از دستگاه طیف سنج PerkinElmer، مجهز به سلول انتقال انجام شد. کاتالیست (30 میلی‌گرم) در دمای 350 °C به مدت 1 ساعت در معرض هلیوم با نرخ 30 ml/min قرار گرفت تا آب باقی مانده حذف شود. پس از خنک شدن نمونه

⁴ X-Ray Diffraction (XRD)

⁵ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

تا دمای اتاق، طیف FT-IR مربوط به ارتعاش OH ثبت شد. برای جذب پیریدین و 6,2- دی بوتیل پیریدین، نمونه تا دمای 150 °C سرد و طیف ثبت شد. بخار پیریدین توسط جریان هلیوم به مدت 30 دقیقه وارد سلول شد و سپس طیف‌های FT-IR ثبت شدند. به منظور تعیین ساختار و مورفولوژی نمونه از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری⁶ با استفاده از دستگاه مدل JEOL (JEM-2200FS) استفاده شد.

2-2 تست عملکرد کاتالیستی

سنتر LPG در یک راکتور استوانه‌ای با بستر ثابت و از جنس استیل ضد زنگ با قطر داخلی 5/6 میلی‌متر و قطر خارجی 5/8 میلی‌متر انجام شد. برای جلوگیری از ایجاد نقاط داغ در راکتور به صورت دانه‌هایی با قطر 2 mm کاتالیزور (1 g) با SiO₂ بی‌اثر شارژ و پشم کوارتز در اطراف آن قرار داده شد. قبل از واکنش، تمام نمونه‌ها در هیدروژن خالص با دبی 5 سانتی متر مکعب در ساعت به مدت 4 ساعت در دمای 250 °C و فشار 1 اتمسفر مورد احیا قرار گرفتند. در ابتدا خوراک گازی قبل از ورود به راکتور وارد محفظه پیش‌گرمایش می‌شود و تا دمای 150 °C گرم می‌شود. خوراک گازی H₂/CO₂ با نسبت مولی 3:1 تحت شرایط دمایی مختلف (300 °C - 400 °C) و زمان اقامت برابر 15-5 g.h.mol⁻¹ به راکتور وارد شد. جریان تغذیه با استفاده از کنترل کننده جریان جرمی مدل FGT-3660 تنظیم شد. محصولات با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی Varian Chrompack CP3800 شامل آشکارساز FID و ستون HP-Plot/Q شناسایی شدند. محصولات گازی مانند CO₂، CO و CH₄ با استفاده از آشکارساز TCD و ستون TDx-01 اندازه‌گیری شدند. آشکارساز یونیزاسیون شعله (FID) یکی از رایج‌ترین آشکارسازهای GC است که به دلیل حساسیت بالا، طیف وسیع پاسخ به هیدروکربن‌ها و کاربری آسان شناخته شده است. در FID، ترکیبات جدا شده توسط GC به یک شعله هیدروژن-هوا وارد می‌شوند. هیدروکربن‌ها در شعله یونیزه شده و یون‌های تولید شده توسط یک میدان الکتریکی جمع‌آوری می‌شوند. جریان الکتریکی حاصل با غلظت هیدروکربن در نمونه متناسب است. FID به طیف گسترده‌ای از هیدروکربن‌ها پاسخ می‌دهد، از جمله آلکان‌ها، آلکن‌ها، آلکین‌ها و ترکیبات حلقوی.

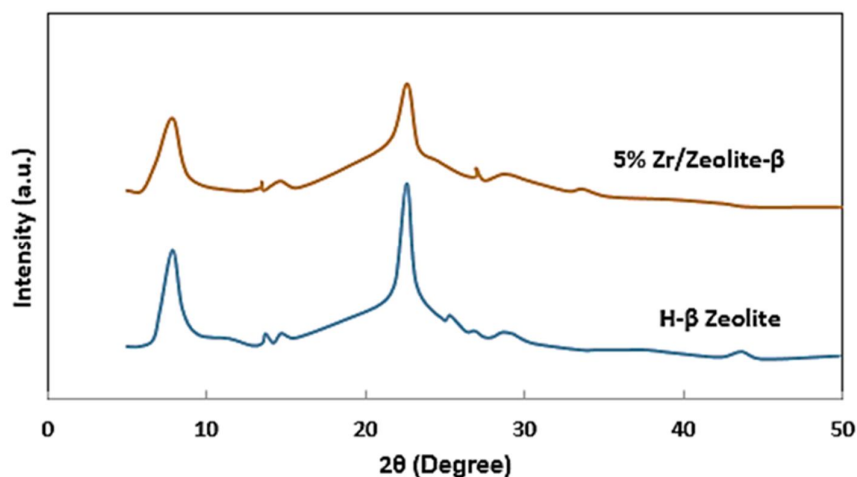
3- نتایج و بحث

3-1 تعیین مشخصه‌یابی کاتالیست

شکل 1 الگوی پیک‌های پراش اشعه X را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص است ساختار BEA برای زئولیت و همچنین زئولیت اصلاح شده با زیرکونیوم حفظ شده است هر چند شدت پیک با بارگذاری Zr کمی کاهش یافته است. پیک‌های ظاهر شده در 8/6، 14/2، 22/5 و 28/4 درجه مربوط به ساختار BEA است [۲۰، ۲۱]. این نشان دهنده این است که بارگذاری Zr تاثیر کمی روی ساختار شبکه زئولیت دارد. نتایج نشان می‌دهد که شدت پیک در 2θ در 22/5 درجه برای H-Beta با افزایش میزان Zr به 22/4 درجه جابجا می‌شود که به دلیل انبساط اندک سلول واحد است. در پیک‌های ظاهر شده هیچ گونه پیک مربوط به ZrO₂ مشاهده نمی‌شود و این بدین معنی است که تمامی زیرکونیوم در زئولیت Beta پخش می‌شود [22]. ایزوترم‌های جذب-دفع گاز نیتروژن برای نمونه H-Beta و Zeolite-β/IZOترم IV با حلقه هیستریزس را نشان می‌دهد که معرف حضور مزوحفره‌ها درون ذرات علاوه بر میکروحفره‌های غالب نمونه‌ها است [23]. مساحت سطح ویژه و حجم منافذ در جدول 1 نشان داده شده است. نتایج

⁶ Transmission Electron Microscopy (TEM)

نشان می‌دهد که با افزایش محتوای Zr سطح ویژه و حجم حفره کاهش می‌یابد. این نتایج همچنین تایید می‌کند که بارگذاری Zr تاثیر معناداری بر ساختار منافذ و بلور ندارد.

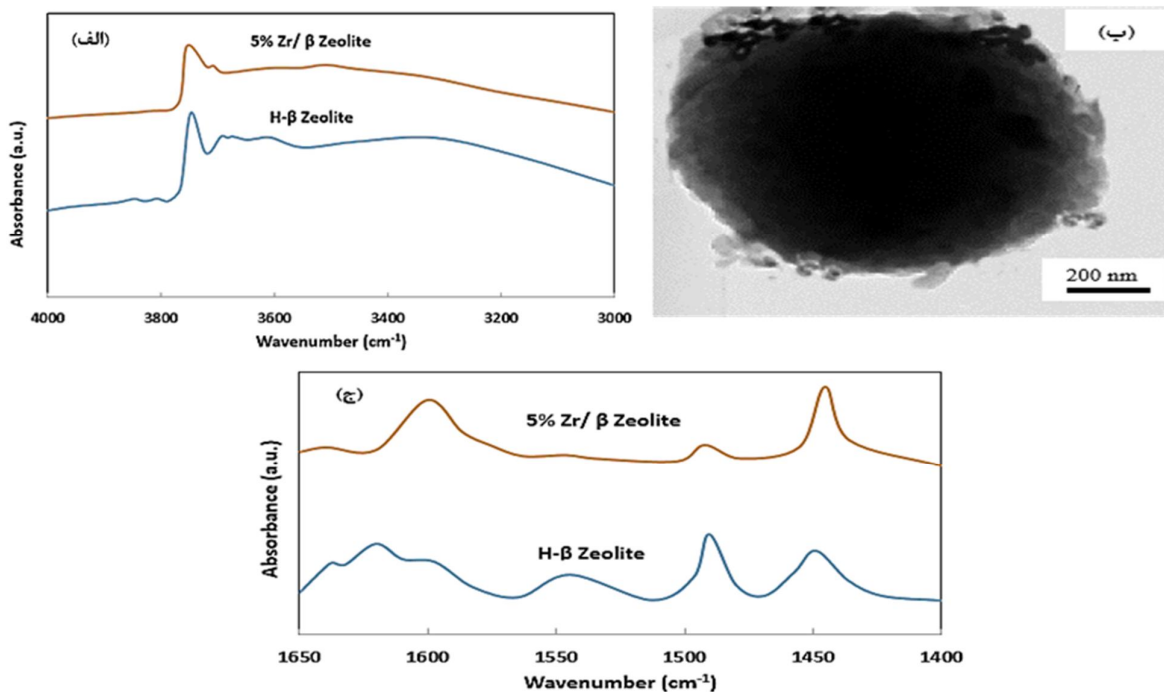


شکل 1- الگوی پراش اشعه X برای کاتالیست های سنتز شده

جدول 1- خصوصیات مساحت سطح ویژه و حفره کاتالیست‌ها

Catalyst	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{external}$ ($m^2 g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)
H- β Zeolite	592	464	128	0.416	0.225
5% Zr/ Zeolite- β	486	392	94	0.385	0.173

شکل 2 (الف) طیف FTIR را برای نمونه‌ها در ناحیه ارتعاش هیدروکسیل نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است پیک‌های ظاهر شده در $3745 cm^{-1}$ ، $3600 cm^{-1}$ و $3680 cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به پیوند Si-OH روی سطوح کریستالی، پیوند Si-OH-Al و پیوند Al-OH است [24]. با افزودن Zr به زئولیت شدت پیک‌ها کاهش می‌یابد و نشان دهنده این است که زیرکونیوم به درستی در ساختار مشارکت داشته است. شکل 2 (ب) تصویر TEM مربوط به کاتالیست Zr/ Zeolite- β را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است ذرات ZrO_2 با ابعاد زیر 30 نانومتر در تصویر ظاهر شده‌اند. اسیدیته نمونه‌های سنتز شده توسط FTIR با جذب پیریدین به دست آمدند (شکل 2 ج). دو پیک مشخص در $1545 cm^{-1}$ و $1450 cm^{-1}$ که به ترتیب معرف جذب پیریدین بر روی سایت‌های اسیدی برونستد و لوویس هستند، برای زئولیت H-Beta ظاهر شده‌اند [25]. چگالی مربوط به این سایت‌ها به ترتیب در حدود $694 mol\mu/g$ و $560 mol\mu/g$ بدست آمده است. با افزودن نانوذرات، پیک مربوط به سایت اسیدی برونستد در $1545 cm^{-1}$ ظاهر می‌شود که مربوط به سایت اسیدی برونستد ضعیف $Zr-OH$ است [26]. همچنین پیک ظاهر شده در $1445 cm^{-1}$ به دلیل تشکیل سایت‌های اسیدی لوویس ناشی از مشارکت rZ بوجود می‌آید. این نتایج نشان می‌دهد که بیشتر اتم‌های زیرکونیوم در شبکه ABE با ساختار چهاروجهی مشارکت دارند و در نتیجه سایت‌های اسیدی لوویس را بوجود می‌آورند [27].



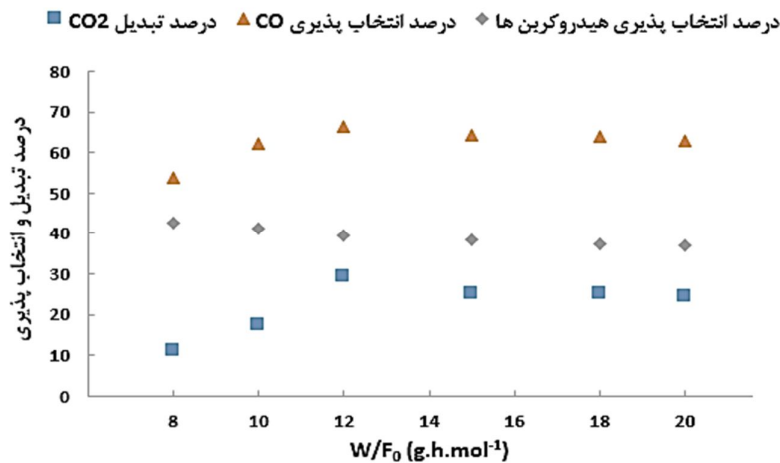
شکل 2 - (الف) طیف FTIR مربوط به ناحیه کششی هیدروکسیل

(ب) تصویر TEM مربوط به β -Zeolite/Zr

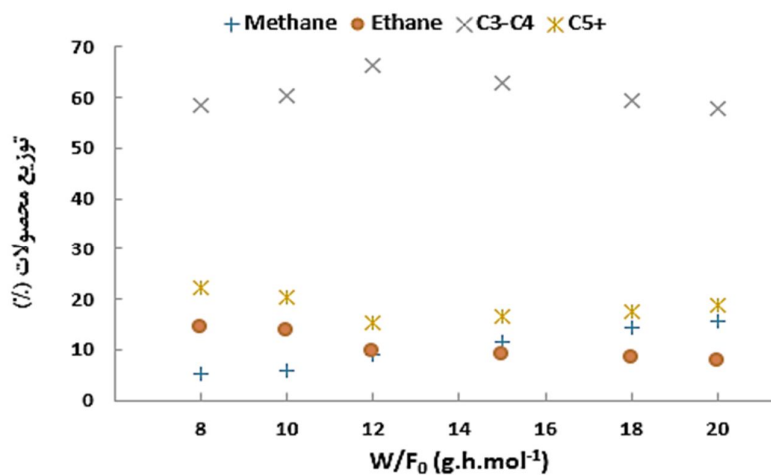
و (ج) طیف FTIR با جذب پیریدین

2-3 تاثیر زمان اقامت

شکل 3 اثر زمان اقامت بر هیدروژناسیون CO_2 به LPG را در دمای 380°C و فشار 5 بار نشان می‌دهد. افزایش زمان اقامت تا 12 g.h.mol^{-1} ، درصد تبدیل CO_2 را از $11/2$ به $29/2$ درصد و گزینش پذیری کربن مونوکسید را از $53/8$ به $66/5$ درصد افزایش می‌دهد. زمان‌های اقامت طولانی‌تر به نفع درصد تبدیل CO_2 است اما برای واکنش RWGS نامطلوب است. به هر حال، افزایش زمان اقامت تا 18 g.h.mol^{-1} تأثیر قابل توجهی بر درصد تبدیل CO_2 ندارد معرف این است که واکنش به محدوده ترمودینامیکی نظری خود میل می‌کند. همچنین، توزیع محصولات هیدروکربنی در محدوده زمان‌های اقامت ثابت می‌ماند. از این رو، زمان اقامت بهینه برای تولید LPG از طریق هیدروژناسیون CO_2 وجود دارد. شکل 4 اثر زمان اقامت را بر توزیع محصولات هیدروکربنی نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با افزایش زمان اقامت تا 12 g.h.mol^{-1} مقدار LPG تا $66/2$ درصد افزایش می‌یابد و سپس روند کاهشی پیدا می‌کند. همچنین مقدار متان با افزایش زمان اقامت افزایش می‌یابد و تا $15/6$ درصد تغییر می‌کند. افزایش متان ناشی از واکنش‌های جانبی است و در این فرایند مطلوب نیست. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان اقامت، مقدار هیدروکربن‌های سنگین (C_5^+) کاهش می‌یابد.



شکل 3- اثر زمان اقامت بر درصد تبدیل CO₂، درصد انتخاب پذیری CO و درصد انتخاب پذیری هیدروکربن ها (دما 380 °C و فشار 5 بار)

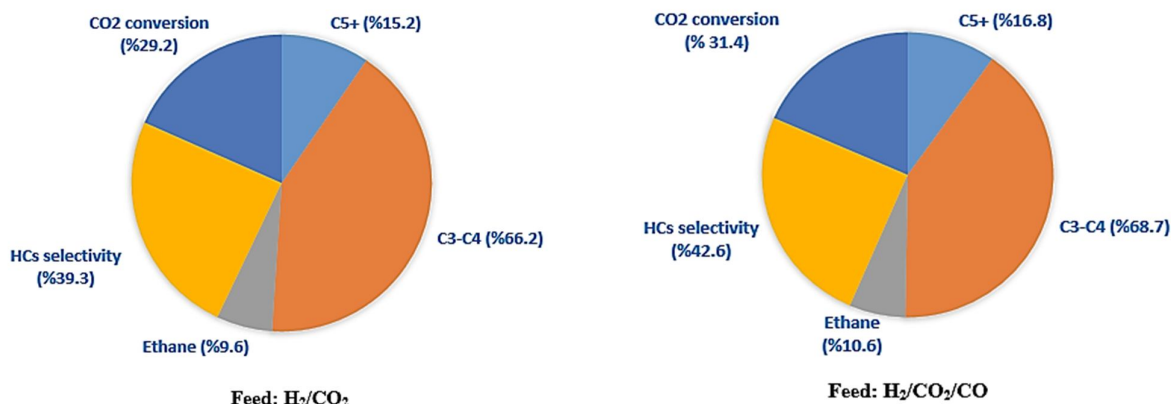


شکل 4- اثر زمان اقامت بر توزیع محصولات مختلف هیدروکربنی (دما 380 °C و فشار 5 بار)

3- تاثیر خوراک ورودی

شکل 5 تاثیر ترکیب خوراک ورودی راکتور را بر درصد تبدیل CO₂ و توزیع محصولات نشان می دهد. هدف از افزودن CO به خوراک اولیه افزایش فشار جزئی آن است که برای جلوگیری از واکنش جابجایی معکوس آب-گاز است که یک واکنش جانبی قابل توجه در این زمینه است. افزایش فشار جزئی محصولات فاز گاز در واکنش برگشت پذیر RWGS، واکنش رفت را متوقف می کند و باعث می شود که در جهت عکس ادامه یابد. جدول 2 نشان می دهد که افزودن CO منجر به انتخاب پذیری بالاتر برای LPG، همراه با افزایش درصد تبدیل CO₂ می شود. نتایج نشان می دهد که در غیاب CO، درصد قابل توجهی از CO در ترکیب محصول مشهود است که به واکنش جابجایی معکوس آب-گاز نسبت داده می شود [28]. علاوه بر این، افزودن CO منجر به انتخاب پذیری بیشتر محصولات هیدروکربنی در حدود 42/6% می شود که از فرآیند بدون افزودن CO پیشی می گیرد. همچنین نتایج نشان داد که درصد توزیع

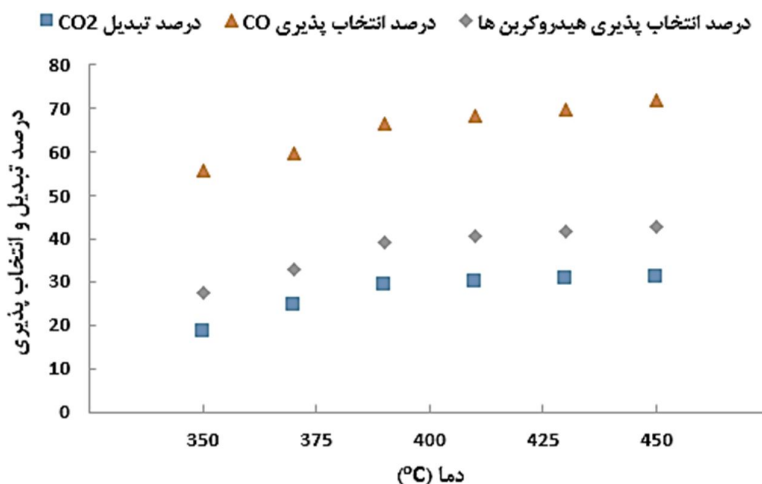
محصول LPG از 66/2% به 68/7% افزایش می‌یابد. از این رو، افزودن CO به خوراک ثابت می‌کند که یک استراتژی سودمند برای افزایش کارایی این فرایند است.



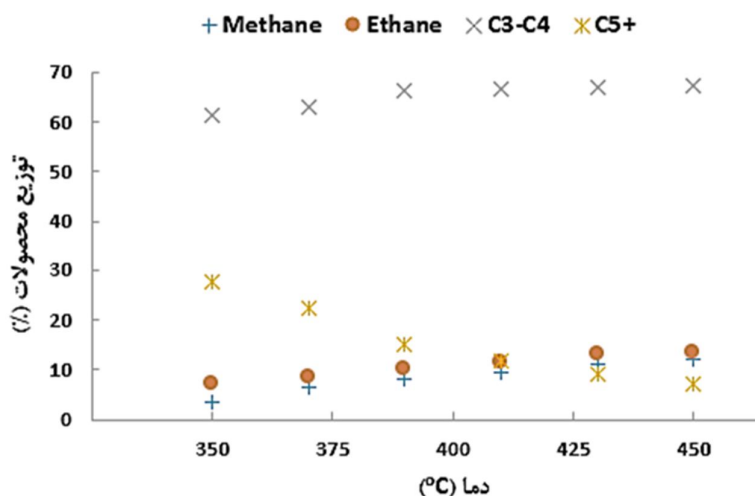
شکل 5- اثر ترکیبات مختلف گاز ورودی بر توزیع محصولات

3-4 تاثیر دمای واکنش

تبدیل کربن‌دی‌اکسید به LPG در دماهای بین 350 °C تا 450 °C، با زمان اقامت 12 g.h.mol^{-1} و فشار 5 بار ارزیابی شد. از شکل 6 مشخص است که با افزایش دمای واکنش، درصد تبدیل CO₂ و انتخاب‌پذیری CO افزایش می‌یابد که به دلیل ماهیت گرماگیر بودن واکنش RWGS نسبت داده می‌شود. این یافته‌ها با تحقیقات قبلی در مورد گزینش‌پذیری CO در شرایط مختلف واکنش مطابقت دارد [29]. با افزایش دما تا 380 °C، درصد تبدیل از 18/6% تا 29/2% افزایش می‌یابد و این به دلیل ماهیت گرماگیر بودن این واکنش است. بعد از این دما، افزایش درصد تبدیل CO₂ تغییرات زیادی ندارد. همچنین از شکل مشخص است که درصد انتخاب‌پذیری محصولات هیدروکربنی نیز افزایش می‌یابد و در دمای 380 °C این مقدار به 39/3% می‌رسد. شکل 7 درصد توزیع محصولات هیدروکربنی را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص است با افزایش دما مقدار محصول گاز مایع از 61/3% در دمای 350°C تا 66/2% در دمای 380 °C افزایش می‌یابد و پس از آن با تغییر اندکی تا 67/3% در دمای 450 °C افزایش می‌یابد. همچنین درصد تولید متان با افزایش دما افزایش می‌یابد که نشان دهنده انجام واکنش‌های جانبی در دماهای بالاتر است [30].



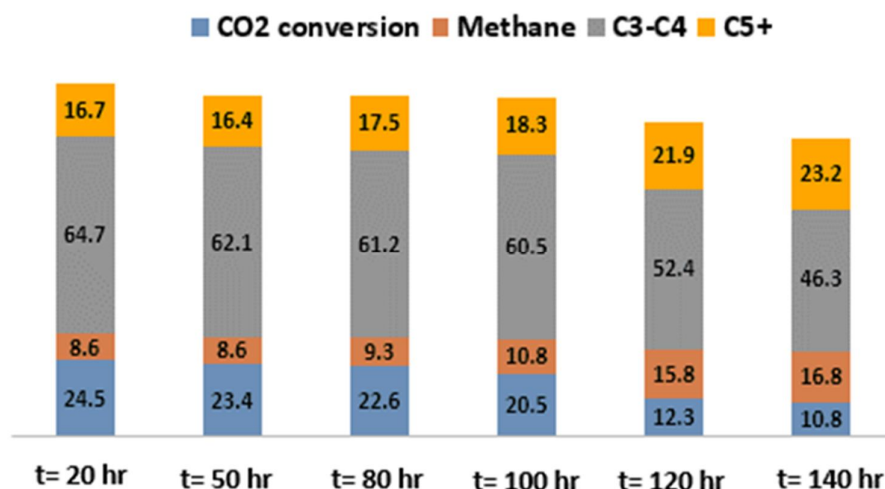
شکل 6- اثر دما بر درصد تبدیل CO₂، درصد انتخاب پذیری CO، و درصد انتخاب پذیری هیدروکربن ها (زمان اقامت 12 g.h.mol⁻¹ و فشار 5 بار)



شکل 7- اثر دما بر درصد توزیع محصولات مختلف هیدروکربنی (زمان اقامت 12 g.h.mol⁻¹ و فشار 5 بار)

3-5 زمان عمر کاتالیست

شکل 8 طول عمر کاتالیست Zr/ Zeolite- β را در شرایط بهینه پارامترهای عملیاتی در دمای 380°C و زمان اقامت 12 g.h.mol⁻¹ نشان می‌دهد. کاتالیست پایداری قابل توجهی را در این فرایند نشان می‌دهد و عملکرد مناسبی تا 100 ساعت بدون غیرفعال شدن قابل توجه دارد. در طول این مدت، درصد تبدیل CO₂ در حدود 20/5 درصد ثابت باقی ماند. علاوه بر این، انتخاب پذیری برای متان، LPG و C₅⁺ به ترتیب مقادیر 10/8، 60/5 و 18/3 درصد می‌باشد. پس از 100 ساعت، غیرفعال شدن کاتالیست اتفاق می‌افتد و باعث کاهش تبدیل CO₂ به 12/3 درصد و انتخاب پذیری LPG به 52/4 درصد می‌شود. مقدار متان و C₅⁺ پس از 100 ساعت افزایش می‌یابد، که نشان می‌دهد واکنش‌های جانبی منجر به تولید این محصولات و در نتیجه کاهش تولید LPG می‌شود. نتایج پایداری و انتخاب پذیری نشان‌دهنده عملکرد مناسب کاتالیست Zr/ Zeolite- β در فرآیند هیدروژناسیون CO₂ برای سنتز LPG است.



شکل 8- ارزیابی عملکرد طول عمر کاتالیست (زمان اقامت 12 g.h.mol^{-1} ، دما 380°C و فشار 5 بار)

4- نتیجه گیری

افزایش مقدار انتشار CO_2 در جو و تهدیدی که برای بشر و محیط زیست آن ایجاد می‌کند، موضوع بسیار نگران کننده‌ای است. همچنین کاهش ذخایر سوخت فسیلی با توجه به افزایش تقاضا برای انرژی در سطح جهان موضوعی چالش برانگیز است. بنابراین، تبدیل CO_2 به سوخت راهی امیدوارکننده برای به حداقل رساندن گرمایش جهانی ناشی از غلظت فزاینده CO_2 در جو و پاسخگویی به تقاضای بالای انرژی در جهان است. در این مطالعه، هیدروژناسیون کربن دی‌اکسید به منظور تولید LPG بر روی کاتالیست $\text{Zr/Zeolite-}\beta$ مورد مطالعه قرار گرفت. عوامل مختلف موثر بر عملکرد کاتالیستی نظیر دما، زمان اقامت و افزودن CO مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش دمای واکنش، درصد تبدیل CO_2 افزایش می‌یابد ولی درصد انتخاب‌پذیری CO نیز افزایش می‌یابد. بنابراین، دمای بهینه بایستی انتخاب شود تا علاوه بر افزایش تبدیل CO_2 ، مقدار محصول CO افزایش پیدا نکند. افزایش زمان اقامت منجر به افزایش درصد تبدیل CO_2 می‌شود ولی می‌تواند انجام واکنش‌های جانبی را نیز تقویت کند. شرایط بهینه برای حداکثر درصد تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری LPG در دمای 380°C و زمان اقامت 12 g.h.mol^{-1} به دست آمد. در این شرایط، مقدار تبدیل CO_2 برابر $29/2\%$ ، انتخاب‌پذیری هیدروکربن‌ها برابر $33/9\%$ و انتخاب‌پذیری LPG برابر $66/2\%$ به دست آمد. همچنین ارزیابی عملکرد عمر کاتالیست نشان داد که کاتالیست توسعه داده شده پایداری مناسبی تا 100 ساعت از خود نشان می‌دهد. تا این مدت، مقدار تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری LPG تغییر چندانی نمی‌کنند. نتایج نشان داد که کاتالیست $\text{Zr/Zeolite-}\beta$ در فرایند هیدروژناسیون CO_2 به منظور سنتز گاز مایع عملکرد مناسبی دارد.

5- منابع

- [1] E. Alper, O.Y. Orhan, "CO₂ utilization: Developments in conversion processes", *Petroleum*, vol. 3(1), pp. 109-126, 2017.
- [2] Y. Zheng, W. Zhang, Y. Li, J. Chen, B. Yu, J. Wang, L. Zhang, J. Zhang, "Energy related CO₂ conversion and utilization: advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies", *Nano Energy*, vol. 40, pp. 512-539, 2017.
- [3] M. Mohammadi, 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*, vol. 176, pp. 605-617, 2023.
- [4] K.M.K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, S.C.E. Tsang, "Recent advances in CO₂ capture and utilization", *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, vol. 1(11), pp. 893-899, 2008.
- [5] B. Li, Y. Duan, D. Luebke, B. Morreale, "Advances in CO₂ capture technology: A patent review", *Applied Energy*, vol. 102, pp. 1439-1447, 2013.
- [6] R.S. Almukhtar, A.A. Yahya, O.S. Mahdy, H.S. Majdi, G.S. Mahdi, A.A. Alwasiti, Z.Y. Shnain, M. Mohammadi, A.A. AbdulRazak, P. Philib, "Numerical Analysis of Gas Hold-Up of Two-Phase Ebullated Bed Reactor", *ChemEngineering*, vol. 7(5), pp. 101, 2023.
- [7] M. Sedighi, M. Mohammadi, "CO₂ hydrogenation to light olefins over Cu-CeO₂/SAPO-34 catalysts: Product distribution and optimization", *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 35 pp. 236-244, 2020.
- [8] A. Saravanan, D.-V.N. Vo, S. Jeevanantham, V. Bhuvanewari, V.A. Narayanan, P. Yaashikaa, S. Swetha, B. Reshma, "A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways", *Chemical Engineering Science*, vol. 236, pp. 116515, 2021.
- [9] M. Ghasemi, M. Mohammadi, M. Sedighi, "Sustainable production of light olefins from greenhouse gas CO₂ over SAPO-34 supported modified cerium oxide", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 297, pp. 110029, 2020.
- [10] M. Sedighi, M. Mohammadi, "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*, vol. 31(1400-6), pp. 103-115, 2022.
- [11] M.D. Garba, M. Usman, S. Khan, F. Shehzad, A. Galadima, M.F. Ehsan, A.S. Ghanem, M. Humayun, "CO₂ towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9(2), pp. 104756, 2021.
- [12] N. Bashiri, M.R. Omidkhah, H.R. Godini, "Direct conversion of CO₂ to light olefins over FeCo/X K-YAL₂O₃ (X= La, Mn, Zn) catalyst via hydrogenation reaction", *Research on Chemical Intermediates*, vol. 47(12), pp. 5267-5289, 2021.
- [13] C.G. Visconti, M. Martinelli, L. Falbo, A. Infantes-Molina, L. Lietti, P. Forzatti, G. Iaquaniello, E. Palo, B. Picutti, F. Brignoli, "CO₂ hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 200, pp. 530-542, 2017.
- [14] R. Sathawong, N. Koizumi, C. Song, P. Prasassarakich, "Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe-Co bimetallic catalysts", *Catalysis Today*, vol. 251, pp. 34-40, 2015.
- [15] S.-M. Hwang, C. Zhang, S.J. Han, H.-G. Park, Y.T. Kim, S. Yang, K.-W. Jun, S.K. Kim, "Mesoporous carbon as an effective support for Fe catalyst for CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons", *Journal of CO₂ utilization*, vol. 37, pp. 65-73, 2020.
- [16] M. Tong, E. Hondo, L.G. Chizema, C. Du, Q. Ma, S. Mo, C. Lu, P. Lu, N. Tsubaki, "Hydrogenation of CO₂ to LPG over CuZnZr/MeSAPO-34 catalysts", *New Journal of Chemistry*, vol. 44(22), pp. 9328-9336, 2020.

- [17] S.y. LU, H.y. YANG, C.g. YANG, G. Peng, Y.h. SUN, "Highly selective synthesis of LPG from CO₂ hydrogenation over In₂O₃/SSZ-13 bifunctional catalyst", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 49(8), pp. 1132-1139, 2021.
- [18] B. Tang, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li, M. Hunger, "Improved postsynthesis strategy to Sn-Beta zeolites as Lewis acid catalysts for the ring-opening hydration of epoxides", *ACS Catalysis*, vol. 4(8), pp. 2801-2810, 2014.
- [19] X. Dou, X. Jiang, W. Li, C. Zhu, Q. Liu, Q. Lu, X. Zheng, H.-m. Chang, H. Jameel, "Highly efficient conversion of Kraft lignin into liquid fuels with a Co-Zn-beta zeolite catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 268, pp. 118429, 2020.
- [20] H. Li, S. Zhao, W. Zhang, H. Du, X. Yang, Y. Peng, D. Han, B. Wang, Z. Li, "Efficient esterification over hierarchical Zr-Beta zeolite synthesized via liquid-state ion-exchange strategy", *Fuel*, vol. 342, pp. 127786, 2023.
- [21] H.P. Winoto, Z.A. Fikri, J.-M. Ha, Y.-K. Park, H. Lee, D.J. Suh, J. Jae, "Heteropolyacid supported on Zr-Beta zeolite as an active catalyst for one-pot transformation of furfural to γ -valerolactone", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 241, pp. 588-597, 2019.
- [22] Q. Yu, Y. Guo, X. Wu, Z. Yang, H. Wang, Q. Ge, X. Zhu, "Ketonization of propionic acid on Lewis acidic Zr-beta zeolite with improved stability and selectivity", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9(23), pp. 7982-7992, 2021.
- [23] S. Song, L. Di, G. Wu, W. Dai, N. Guan, L. Li, "Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 205, pp. 393-403, 2017.
- [24] P. Wolf, C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, "Post-synthetic preparation of Sn-, Ti-and Zr-beta: a facile route to water tolerant, highly active Lewis acidic zeolites", *Dalton Transactions*, vol. 43(11), pp. 4514-4519, 2014.
- [25] J. Dijkmans, M. Dusselier, W. Janssens, M. Trekels, A. Vantomme, E. Breynaert, C. Kirschhock, B.F. Sels, "An inner-/outer-sphere stabilized Sn active site in β -zeolite: spectroscopic evidence and kinetic consequences", *ACS Catalysis*, vol. 6(1), pp. 31-46, 2016.
- [26] J.-P. Nogier, Y. Millot, P.P. Man, T. Shishido, M. Che, S. Dzwigaj, "Probing the incorporation of Ti (IV) into the BEA Zeolite Framework by XRD, FTIR, NMR, and DR UV–jp810722bis", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113(12), pp. 4885-4889, 2009.
- [27] W. Li, S. Liu, H. Wang, B. Gao, C. Tu, Y. Luo, "La-doped Zr-Beta zeolite as efficient catalyst for reduction of cyclohexanone to cyclohexanol via the MPV process", *Catalysis Communications*, vol. 133, pp. 105845, 2020.
- [28] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, "Mechanism of CO formation in reverse water–gas shift reaction over Cu/Al₂O₃ catalyst", *Catalysis letters*, vol. 68, pp. 45-48, 2000.
- [29] F. Bustamante, R.M. Enick, A.V. Cugini, R.P. Killmeyer, B.H. Howard, K.S. Rothenberger, M. Ciocco, B. Morreale, S. Chattopadhyay, S. Shi, "High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water–gas shift reaction", *AIChE Journal*, vol. 50(5), pp. 1028-1041, 2004.
- [30] L.H. Vieira, L.F. Rasteiro, C.S. Santana, G.L. Catuzo, A.H. da Silva, J.M. Assaf, E.M. Assaf, "Noble Metals in Recent Developments of Heterogeneous Catalysts for CO₂ Conversion Processes", *ChemCatChem*, vol. 15(14), pp. e202300493, 2023.