



Review Article



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2046473.1979



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

## Catalytic Applications of Zeolites for Carbon Dioxide Conversion: A Review

Fatemeh Bahmanzadegan<sup>1</sup>, Ahad Ghaemi<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. Student, School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

<sup>2</sup> Professor, School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

Received: 23 Aug 2024 Accepted: 25 Dec 2024

### Abstract

Zeolites, as acidic catalysts, play a pivotal role in enhancing the selectivity, efficiency, and stability of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) conversion reactions. This study evaluates the performance of various zeolites in transforming CO<sub>2</sub> into dimethyl ether (DME), light olefins, hydrocarbons, and aromatic compounds. Results demonstrate that ZSM-5 zeolites, with their medium pore structure and strong acidity, achieve over 80% selectivity for aromatic production. H-MOR zeolites exhibit high thermal stability and hybrid catalytic activity, enabling 74% selectivity for DME synthesis. Modification of zeolites with transition metals (e.g., Fe, Zn, Ga, Cu) significantly improves CO<sub>2</sub> conversion to aromatics; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KO<sub>2</sub>-modified ZSM-5 enhances aromatic selectivity to 74.3%. Additionally, SAPO-34 combined with palladium under high-pressure conditions (50 bar, 350°C) achieves 40% CO<sub>2</sub> conversion to propane. Key factors influencing catalytic performance include the Si/Al ratio, metal doping strategies, and synthesis methods. These findings underscore the potential of zeolites as tunable catalysts for reducing greenhouse gas emissions and producing value-added chemicals in energy and chemical industries.

**Keyword:** Zeolite, Catalyst, Conversion, Carbon dioxide, Aromatics.

\* aghaemi@iust.ac.ir

### Please Cite This Article Using:

Bahmanzadegan, F., Ghaemi, "Catalytic Applications of Zeolites for Carbon Dioxide Conversion: A Review", Journal of Farayandno – Vol. 19 – No. 88, pp. 51-74, In Persian, (2025).



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2046473.1979



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

## مروری بر کاربردهای کاتالیستی زئولیت‌ها برای تبدیل کربن دی‌اکسید

فاطمه بهمن زادگان<sup>1</sup>، احد قائمی<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>2</sup> استاد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دریافت: 1403/06/02 پذیرش: 1403/10/05

### چکیده

زئولیت‌ها به‌عنوان کاتالیزورهای اسیدی نقش کلیدی در انتخاب‌پذیری، بهره‌وری و پایداری واکنش‌های تبدیل کربن دی‌اکسید (CO<sub>2</sub>) ایفا می‌کنند. این مطالعه عملکرد زئولیت‌های مختلف را در تبدیل CO<sub>2</sub> به دی‌متیل‌اتر (DME)، الفین‌های سبک، هیدروکربن‌ها و ترکیبات آروماتیک بررسی کرده است. نتایج نشان داد که زئولیت-ZSM-5 به دلیل ساختار متخلخل متوسط و اسیدیته قوی، انتخاب‌پذیری بیش از 80% برای تولید ترکیبات آروماتیک را نشان می‌دهد. همچنین، زئولیت‌های موردنیت (H-MOR) به دلیل پایداری حرارتی بالا و توانایی حمل سایت‌های اکسید فلزی، در سنتز هیبریدی فعال برای تولید DME با انتخاب‌پذیری 74% عملکرد مطلوبی نشان داده‌اند. از سوی دیگر، اصلاح زئولیت‌ها از طریق افزودن فلزات واسطه مانند Ga، Zn، Fe و Cu موجب بهبود تبدیل CO<sub>2</sub> به آروماتیک‌ها شده است، به‌گونه‌ای که در حضور زئولیت ZSM-5 اصلاح‌شده با Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KO<sub>2</sub>، انتخاب‌پذیری آروماتیک‌ها تا 74/3% افزایش یافته است. همچنین، ترکیب SAPO-34 با فلز پالادیم در فشار 50 بار و دمای 350°C نرخ تبدیل 40% CO<sub>2</sub> به پروپان را فراهم کرده است. این یافته‌ها نشان می‌دهد که تنظیم نسبت Si/Al، نوع فلز افزوده‌شده و روش سنتز زئولیت تأثیر مستقیمی بر انتخاب‌پذیری و پایداری کاتالیست‌ها دارد و زئولیت‌ها به‌عنوان بسترهای کاتالیستی پیشرفته، می‌توانند نقش مهمی در کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و تولید ترکیبات با ارزش در صنایع شیمیایی و انرژی داشته باشند.

کلمات کلیدی: زئولیت، کاتالیست، تبدیل، دی‌اکسید کربن.

\* aghaemi@iust.ac.ir

## 1- مقدمه

کربن دی‌اکسید به عنوان یک گاز گلخانه‌ای، از اصلی‌ترین عوامل تغییرات آب و هوایی است و تأثیرات مخرب آن بر محیط زیست بسیار چشمگیر است [1]. این شرایط باعث شده مطالعه بر راهکارهای کاهش انتشار این گاز آلاینده با به کارگیری روش‌های تبدیل آن به محصولاتی با ارزش، پیگیری شود [2]. با در نظر گرفتن مسائل مالی اهمیت موضوع بیشتر هم می‌شود؛ چرا که اکثر روش‌های مدیریت انتشار کربن دی‌اکسید بسیار هزینه‌بر هستند و برای تشویق صنایع به عدم انتشار کربن دی‌اکسید به جو، باید روش‌هایی پیشنهاد شوند که ضمن جلوگیری از ورود این گاز آلاینده به محیط زیست، بازگشت کربن دی‌اکسید به چرخه تولید حاصل شود. بدون شک، تبدیل کربن دی‌اکسید به مواد با ارزش یکی از مسائل مهم و جذاب در زمینه پژوهش‌های اخیر است. این فرآیند به دلیل امکانات بی شماری که در اختیار ما قرار می‌دهد، بسیار جذاب است. با تبدیل کربن دی‌اکسید به مواد دیگر، می‌توان این گاز آلاینده را از جریان هوای محیط حذف کرده و در نتیجه به کاهش اثرات گلخانه‌ای کمک کرد. موادی که از CO<sub>2</sub> تولید می‌شوند می‌توانند در صنایع مختلفی مانند ساخت مواد سازگار با محیط زیست، سوخت‌های سبز و حتی غذاها مورد استفاده قرار گیرند [3]. با استفاده از CO<sub>2</sub> به عنوان ماده اولیه، می‌توان از منابع فسیلی کمتری استفاده کرد و بدین ترتیب به کاهش وابستگی به این منابع کمک کرد. تبدیل CO<sub>2</sub> به مواد با ارزش نیازمند تکنولوژی‌های پیشرفته و نوآورانه است که باعث توسعه صنایع پیشرفته و افزایش توانمندی‌های فناوری می‌شود [4]. در این راستا، تبدیل CO<sub>2</sub> به مواد شیمیایی ارزشمند از جمله متانول، دی‌متیل اتر [3, 5, 6]، هیدروکربن‌ها [7] و اولفین‌ها [8] به عنوان یک راهکار موثر مطرح شده است.

از طرفی CO<sub>2</sub> یک ماده فراوان، ارزان، غیرسمی، غیرقابل اشتعال و تجدیدپذیر است. با این وجود، CO<sub>2</sub> اکسید شده‌ترین شکل کربن، از نظر ترمودینامیکی پایدارترین شکل و از نظر جنبشی بی‌اثر است. CO<sub>2</sub> یک ماده پایدار از لحاظ ترمودینامیکی است، انرژی تفکیک شکستن پیوند C=O برابر با 750 کیلوژول بر مول است. بنابراین، برای شکستن مولکول‌های CO<sub>2</sub> به دماهای بالا، فشار زیاد یا کاتالیست نیاز است. با توجه به ماهیت سازگار با محیط زیست و قابل بازیافت کاتالیست‌های ناهمگن که به جداسازی و بازیابی ساده منجر می‌شود، این کاتالیست‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. به خوبی پذیرفته شده است که فلزهای نجیب مانند کاتالیزور مبتنی بر Pd یکی از کاتالیزورهای امیدوارکننده تبدیل کربن دی‌اکسید است و به طور گسترده در سنتز متانول از هیدروژناسیون CO یا CO<sub>2</sub> مورد مطالعه قرار گرفته است. لازم به ذکر است که نانوذرات Pd در مقایسه با کاتالیزور مبتنی بر مس، پایداری بالاتری را از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، پالادیم انتخاب‌پذیری قابل توجهی را در دمای بالاتر نسبت به متانول نشان می‌دهد، که می‌تواند تا حد زیادی واکنش آزدایی متانول را تسهیل کند. با این حال، کنترل توزیع محل فعال برای سنتز متانول و واکنش‌های آزدایی روی کاتالیزور هیبریدی بسیار چالش برانگیز است، زیرا آب تولید شده از سنتز متانول و واکنش معکوس آب-گاز<sup>1</sup> RWGS، به طور قابل توجهی از آزدایی متانول به هیدروکربن‌ها جلوگیری می‌کند. بنابراین، توسعه یک کاتالیزور هیبریدی با حالت تماس عالی بین کاتالیزور سنتز متانول و کاتالیزور آزدایی اهمیت حیاتی دارد [9]. از جمله پایه‌های کاتالیستی مورد استفاده در این فرآیندها می‌توان به آلومینا، سیلیکا، زئولیت و مکسن‌ها اشاره کرد. زئولیت‌ها به دلیل ساختار متخلخل و سطح بزرگ، اسیدیته قابل تنظیم و پایداری حرارتی بالا،

<sup>1</sup> reverse water-gas shift reaction

کاربردهای گسترده‌ای در فرایندهای مختلف دارند. چارچوب آنها، متشکل از چهار وجهی سیلیکونی و آلومینیومی است که توسط پل‌های اکسیژن به هم متصل شده‌اند و شبکه‌ای از منافذ و کانال‌هایی با اندازه یکنواخت ایجاد می‌کنند. راندمان کاتالیزوری زئولیت‌ها در درجه اول به اسیدیته برونستد آنها نسبت داده می‌شود که ناشی از جایگزینی آلومینیوم به جای سیلیکون است که بارهای منفی متعادل شده توسط کاتیون‌هایی مانند یون هیدروژن را وارد می‌کند. این اسیدیته را می‌توان با تغییر نسبت Si/Al یا از طریق تبادل یونی با کاتیون‌های دیگر تنظیم کرد. با توجه به اهمیت موضوع، در این تحقیق ابتدا فرآیندهای مختلف تبدیل کربن دی‌اکسید به مواد مختلف بررسی شده، همچنین برای هر فرآیند، کاتالیست‌های مورد استفاده و نحوه مکانیزم آن توضیح داده شده است. سپس به صورت ویژه به بررسی زئولیت‌ها در آن فرآیندها و تحقیقات صورت گرفته در سال‌های اخیر پرداخته شده است.

## 2- انواع واکنش‌های تبدیل کربن دی‌اکسید

### 2-1- واکنش گاز-آب

واکنش معکوس آب و گاز یک فرآیند شیمیایی است که در آن کربن دی‌اکسید با هیدروژن ( $H_2$ ) واکنش داده و مونوکسید کربن (CO) و آب ( $H_2O$ ) تبدیل می‌شود. این واکنش به صورت معادله 1 نمایش داده می‌شود:



در معکوس آب و گاز،  $CO_2$  با هیدروژن واکنش داده تا CO و آب تولید شود، در حالی که در واکنش آب و گاز،  $CO_2$  با آب واکنش می‌دهد تا  $CO_2$  و هیدروژن تولید شود [10]. به دلیل نرخ‌های پایین (فوتوکاتالیز) و سرمایه‌گذاری‌های بالا (چرخه‌های خورشیدی-حرارتی) تکنولوژی‌های رقابتی، کاتالیز شیف‌ت معکوس آب و گاز (RWGS) به عنوان تکنولوژی برجسته برای تبدیل  $CO_2$  به CO ظاهر می‌شود که سپس می‌توان آن را از طریق هیدروژناسیون CO به یک سوخت مایع از نوع انتخابی (دیزل، بنزین و الکل‌ها) تبدیل کرد. این رویکرد دارای مزایایی از جمله انتخاب‌پذیری بالا است، اما نیازمند تولید هیدروژن قابل تجدید (از طریق فوتوکاتالیز) یا غیرمستقیم (با استفاده از برق و الکترولیز) می‌باشد [11].

### 2-1-1 کاتالیست‌های مورد استفاده در واکنش

انواع کاتالیست‌هایی که در این روش استفاده می‌شوند عبارت‌اند از:

#### • مس

استفاده از مس برای واکنش معکوس آب و گاز دو مزیت اساسی دارد: استفاده از این کاتالیست، باعث انجام واکنش در دماهای پایین (حدود 165 درجه سانتی‌گراد) شده و هم‌چنین میزان متان بسیار کمی تولید می‌کند. بدون حضور هیدروژن، واکنش جدایش  $CO_2$  بر روی سطوح تمیز مس بسیار نامطلوب است، که به طور مستقیم نیاز به نسبت‌های بالای ورودی  $H_2/CO_2$  دارد تا به تبدیل‌های بالای  $CO_2$  دست یابد.

#### • پلاتین

پلاتین حامل شده به معنای پلاتینی است که بر روی یک حامل یا ماده پایه‌ای حامل شده است. در این حالت، پلاتین به عنوان کاتالیزور بر روی سطح حامل یا ماده پایه‌ای قرار می‌گیرد. این حامل ممکن است از موادی مانند اکسیدهای

<sup>2</sup> water-gas shift reaction

فلزی، اکسیدهای زیرگروهی، کربن، زئولیت‌ها و غیره باشد. استفاده از حامل‌های مختلف می‌تواند خواص کاتالیزوری پلاتین را بهبود بخشد و عملکرد آن را تحت کنترل قرار دهد.

### • رودیم (Rh)

رودیم به طور گسترده در هیدروژناسیون یکپارچه  $\text{CO}_2$ ، بیشتر در محلول‌های آمینی استفاده می‌شود. با این حال، برای رودیم نشان داده شده است که وابسته به حامل ( $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ،  $\text{MgO}$ )، انتخاب‌پذیری ترکیبی نسبت به متان و متانول در دماهای بین 100 تا 300 درجه سانتی‌گراد و نسبت ورودی  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  برابر با 1/3 بیشتر از 80% است. وقتی Rh در بارگذاری‌های کوچک تجزیه می‌شود، بر روی سطح پراکنده می‌شود، جایی که سایت‌های جداگانه‌ای از Rh شکل می‌دهد که تبدیل  $\text{CO}_2$  به CO را ترجیح می‌دهد.

در حالت کلی واکنش معکوس آب و گاز (RWGS) یک واکنش با ویژگی‌های امیدبخش است که در آینده نزدیک با پتانسیل بالایی برای تبدیل بزرگ مقیاس  $\text{CO}_2$  به CO استفاده خواهد شد، با فرض اینکه یک فناوری برای تولید  $\text{H}_2$  تجدیدپذیر به مقیاس بزرگ نیز موجود باشد. با توجه به اینکه این واکنش تنها کمی اندوترمیک است، چالش فعلی استفاده از RWGS در تولید سوخت در طراحی موادی است که می‌توانند انتخاب‌پذیری بالا برای CO و نرخ تولید بالا را به دست آورند. با اینکه تعداد زیادی از مواد برای واکنش مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، بهبود هنوز امکان‌پذیر است. علاوه بر این، اگر واکنش RWGS نقش اصلی را در کاهش غلظت  $\text{CO}_2$  جوی ایفا کند، کاتالیستی با مواد فراوان در زمین ترجیح داده خواهد شد.

در جهت استفاده از فلزات موجود در زمین، اکسیدهای آهن می‌توانند جایگزین خوبی باشند. اکسیدهای آهن همچنین دارای پایداری بالایی هستند و زمانی که به یک سیستم مس اضافه می‌شوند، فعالیت واکنش RWGS را افزایش می‌دهند. در یک سیستم که ذرات مس روی یک اکسید آهن حمایت می‌شوند، مس فعالیت بالایی برای تشکیل CO ارائه خواهد داد، در حالی که اکسید آهن در بهترین حالت پایداری بالا و جذب  $\text{CO}_2$  بالا را به همراه خواهد داشت. مواد  $\text{CoMoC}$  و  $\text{MoC}$  نیز به دلیل عدم استفاده از فلزات گرانبها و استفاده آسان از فلزاتی که در صنایع استفاده می‌شوند، جذاب هستند [12].

### 2-2- تولید دی‌متیل اتر از کربن دی‌اکسید

دی‌متیل اتر DME یک ترکیب شیمیایی است که از دو مولکول متانول تشکیل می‌شود. فرمول شیمیایی آن  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  است. این ترکیب یک اتر است، که به معنای دی‌متیل یا دو گروه متیل  $\text{CH}_3$  متصل به یک اکسیژن است. دی‌متیل اتر به طور گسترده در صنایع مختلف به عنوان یک حلال، سوخت، یا به عنوان یک ماده شیمیایی اولیه برای ساخت مواد شیمیایی دیگر استفاده می‌شود. این ترکیب از نظر زیست‌شناسی متابولیسمی در بدن غیرفعال است و به طور طبیعی در میوه‌ها و گیاهان وجود دارد.

### 2-2-1- کاتالیست‌های مورد استفاده

تبدیل کربن‌دی‌اکسید به دی‌متیل اتر (DME) یک فرآیند مهم در تولید سوخت‌های پاک است. این فرآیند معمولاً به دو مرحله اصلی تقسیم می‌شود: اول، هیدروژناسیون  $\text{CO}_2$  به متانول و سپس، آبردایی متانول به DME. برای هر

یک از این مراحل، کاتالیست‌های خاصی مورد نیاز است. در ادامه، کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرآیند و خواص و مکانیزم عملکرد آنها توضیح داده شده است:

### • هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> به متانول

کاتالیست‌های مس-روی-آلومینا (Cu-Zn-Al Catalysts)، فعالیت کاتالیستی بالا، پایداری مناسب و هزینه پایین داشته و به طور گسترده در هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> به متانول استفاده می‌شود.

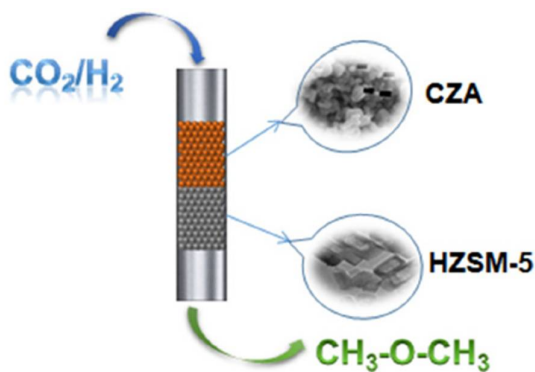
در این فرآیند CO<sub>2</sub> و هیدروژن (H<sub>2</sub>) بر روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند و سپس از طریق مراحل مختلفی شامل جذب، واکنش سطحی و دفع، به متانول تبدیل می‌شوند.

### • آزدایی متانول به دی‌متیل اتر

کاتالیست‌های زئولیتی نظیر ZSM-5، Y-Zeolite،  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با سطح بزرگ، اسیدیته قوی و پایداری حرارتی بالا، به طور گسترده در تولید متانول به DME استفاده می‌شود. در این واکنش، متانول بر روی سطح زئولیت جذب می‌شود و سپس از طریق واکنش‌های اسیدی سطحی به DME و آب تبدیل می‌شود.

### • کاتالیست‌های دو عاملی

ترکیبی از کاتالیست‌های مس-روی-آلومینا برای هیدروژناسیون و زئولیت‌ها برای آزدایی کاربرد دارند. این کاتالیست‌ها به علت فعالیت و گزینش‌پذیری بالا، پایداری حرارتی مناسب و کاهش مراحل فرآیند، به طور موثر در تبدیل مستقیم CO<sub>2</sub> به DME استفاده می‌شود. این کاتالیست‌ها توانایی انجام هر دو مرحله هیدروژناسیون و آزدایی را به صورت همزمان دارند. CO<sub>2</sub> ابتدا به متانول تبدیل شده و سپس متانول تولید شده بلافاصله به DME تبدیل می‌شود. دی‌متیل اتر با آبدگیری متانول بر روی کاتالیزورهای اسید جامد مانند  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، زئولیت‌ها یا سیلیس اصلاح با آلومینا در دماهای بین 250 تا 300 درجه سانتی‌گراد و محدوده فشار 10 تا 20 بار انجام می‌شود [13]. شکل 1 تصویری از بستر کاتالیستی و نحوه انجام واکنش در این بستر برای تولید کربن‌دی‌اکسید را نشان می‌دهد.



شکل 1- استفاده از بستر کاتالیستی برای تولید دی‌متیل اتر از کربن‌دی‌اکسید [14]

دی‌متیل اتر برای اولین بار توسط کاتالیست اسیدی گاما آلومینا و همچنین HZSM-5 طبق واکنش زیر تولید شد:



### 2-3- واکنش تبدیل CO<sub>2</sub> به آروماتیک

آروماتیک‌ها، بلوک‌های ساختمانی اصلی پلیمرها و پلاستیک‌ها، عمدتاً از نفت خام تامین می‌شوند [15]. آروماتیک‌ها، به ویژه بنزن، تولوئن و زایلن (BTX)، اجزای مهم ترکیبات هیدروکربنی هستند که به طور گسترده برای ساخت

بسیاری از محصولات ضروری مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال، بنزن و زایلن برای ساخت محصولات پلیمری، به ترتیب، پلی استایرن (PS) از طریق اتیل بنزن و پلی اتیلن ترفتالات (PET) استفاده می‌شود [16]. فرآیند تبدیل  $\text{CO}_2$  به آروماتیک یک واکنش شیمیایی است که کربن دی‌اکسید را به محصولات پتروشیمی ارزشمند، به عنوان مثال آروماتیک‌ها (مخصوصاً بنزن، تولوئن و زیلن) با استفاده از سیستم‌های کاتالیستی دوام‌لی فلز/زئولیت تبدیل می‌کند. این آروماتیک‌ها در تولید پلاستیک، الیاف و سایر محصولات صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند که در حال حاضر به طور انحصاری از مواد اولیه مشتق شده از سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شوند. اهمیت این فرآیند در این است که توانایی کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای را دارد و به همراه آن مواد شیمیایی ارزشمندی تولید می‌کند. در نتیجه، آروماتیک‌های به دست آمده از  $\text{CO}_2$  می‌توانند وابستگی به سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع مواد اولیه را کاهش دهند، که می‌تواند به ترویج اقتصاد پایدار کمک کند.

### 2-3-1- کاتالیست مورد استفاده

کاتالیست‌های مورد تأیید برای تبدیل کربن دی‌اکسید به آروماتیک‌ها باید چندین ویژگی کلیدی داشته باشند تا بتوانند به طور موثر و پایدار عمل کنند. این ویژگی‌ها شامل فعالیت کاتالیستی بالا، پایداری حرارتی و مکانیکی، سطح بزرگ و دسترسی مناسب به سایت‌های فعال، و گزینش‌پذیری بالا برای تولید آروماتیک‌ها هستند. برخی از کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرآیند عبارتند از:

#### • زئولیت‌ها

زئولیت با ساختارهایی H-MOR، H-Beta، H-ZSM-5 که ساختار متخلخل با سطح بالا، اسیدیته قوی، پایداری حرارتی بالا برای تبدیل  $\text{CO}_2$  و متان به بنزن، تولوئن، و زایلن‌ها (BTX) استفاده می‌شوند.

#### • اکسیدهای فلزی<sup>3</sup>

اکسیدهای آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )، کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )، نیکل (NiO) که ویژگی‌هایی نظیر فعالیت کاتالیستی بالا، پایداری شیمیایی، قابلیت بازیافت دارند که به عنوان کاتالیست یا پروتوکاتالیست در تبدیل  $\text{CO}_2$  به محصولات هیدروکربنی استفاده می‌شوند.

#### • ماف‌ها<sup>4</sup> (MOFs)

ماف‌های UiO-66، MOF-5، MIL-101 که دارای سطح بزرگ، ساختار متخلخل، گزینش‌پذیری بالا هستند و برای جذب  $\text{CO}_2$  و افزایش گزینش‌پذیری در تبدیل به آروماتیک‌ها استفاده می‌شوند.

#### • کاتالیست‌های فلزی پشتیبانی شده<sup>5</sup>

فلزات روتنیم (Ru)، پالادیم (Pd)، رنیوم (Re) به همراه پشتیبان‌های سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ )، آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )، کربن فعال با توجه به فعالیت و گزینش‌پذیری بالا، پایداری در دماهای بالا در تولید آروماتیک‌ها از  $\text{CO}_2$  و دیگر هیدروکربن‌ها استفاده می‌شوند.

<sup>3</sup> Metal Oxides

<sup>4</sup> Metal-Organic Frameworks

<sup>5</sup> Supported Metal Catalysts

### • کاتالیست‌های دو عاملی<sup>6</sup>

این کاتالیست‌ها، ترکیبی از کاتالیست‌های اسیدی و فلزی، هستند که عملکرد همزمان در چند مرحله واکنش داشته و باعث بهبود بازده و گزینش پذیری در تولید آروماتیک‌ها می‌شوند. زئولیت ZSM-5 به دلیل وجود یک کانال مستقیم بزرگتر که این فرآیند را تسهیل می‌کند، به طور گسترده در تولید آروماتیک‌ها در هنگام هیدروژناسیون  $\text{CO}_2$  بر روی سیستم‌های کاتالیستی دو عاملی (فلز/زئولیت) مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور ارائه درک بهتر از این خاصیت منحصر به فرد زئولیت ZSM-5، این کار تأثیر اندازه ذرات و ساختار سلسله مراتبی زئولیت را بر روی عملکرد و انتخاب پذیری کلی واکنش بررسی می‌کند. اندازه ذرات زئولیت ZSM-5 تأثیر قابل توجهی بر عملکرد و انتخاب پذیری کلی واکنش دارد.

### 2-4- تبدیل کربن دی‌اکسید به متان

تبدیل  $\text{CO}_2$  به متان در سال‌های اخیر توجه زیادی را به دلیل پتانسیل بالای تجاری سازی آن، به خود جلب کرده است. واکنش تولید متان توسط Sabatier و Senderens در سال 1902 کشف شد. این واکنش‌ها باعث تولید متان می‌شود که گاز طبیعی جایگزین<sup>7</sup> (SNG) نامیده می‌شود و یکی از مهم‌ترین منابع انرژی قرن بیست و یکم محسوب می‌شود. کاربردهای زیادی از SNG برای تولید محصولات مفید مانند تتراکلرید کربن و متانول وجود دارد. علاوه بر این، SNG همچنین می‌تواند در توربین‌های گازی، موتورهای گازی و بخش حمل و نقل مانند وسایل نقلیه استفاده شود. علاوه بر این، مخازن ذخیره سازی موجود و زیرساخت‌های خطوط لوله می‌تواند برای حمل و نقل SNG به مسافت‌های طولانی استفاده شود. متاناسیون  $\text{CO}_2$  از نظر ترمودینامیکی مطلوب است. برای متاناسیون کاتالیزوری  $\text{CO}_2$ ، یک کاتالیزور کارآمد، فعال و از نظر حرارتی پایدار برای تبدیل  $\text{CO}_2$  به  $\text{CH}_4$  مورد نیاز است. مطالعات زیادی در مورد متاناسیون  $\text{CO}_2$  بر روی کاتالیزورهای مبتنی بر فلز، به ویژه در مورد فلزات واسطه وجود دارد.

### 2-4-1- کاتالیست مورد استفاده

تبدیل کربن دی‌اکسید به متان، که به آن واکنش Sabatier نیز گفته می‌شود، یک فرآیند مهم در تبدیل  $\text{CO}_2$  به سوخت‌های قابل استفاده است. این واکنش معمولاً با استفاده از کاتالیست‌های فلزی انجام می‌شود. کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرآیند باید فعالیت کاتالیستی بالا، پایداری حرارتی و مکانیکی و گزینش پذیری بالا را داشته باشند. در ادامه، تعدادی از کاتالیست‌های مورد استفاده برای این واکنش معرفی شده‌اند:

### • کاتالیست‌های نیکل<sup>8</sup>

در این نوع کاتالیست‌ها، نیکل (Ni) به عنوان فلز فعال و آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )، سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) و زئولیت‌ها با توجه به ویژگی‌هایی نظیر فعالیت کاتالیستی بالا، هزینه پایین، پایداری مناسب، به طور گسترده در واکنش Sabatier برای تولید متان استفاده می‌شود.

### • کاتالیست‌های روتنیم<sup>9</sup>

<sup>6</sup> Bifunctional Catalysts

<sup>7</sup> Substitute natural gas

<sup>8</sup> Nickel-Based Catalysts

<sup>9</sup> Ruthenium-Based Catalysts

فلزات روتنیم (Ru) به عنوان فلز فعال و پشتیبان‌های آلومینا ( $Al_2O_3$ )، کربن فعال و زئولیت‌ها به علت فعالیت کاتالیستی بسیار بالا، گزینش‌پذیری بالا، پایداری حرارتی و مکانیکی خوب در کاربردهای تخصصی و شرایط حساس استفاده می‌شود.

#### • کاتالیست‌های رودیوم<sup>10</sup>

فلزات رودیوم (Rh) به عنوان فلز فعال با پشتیبان‌های سیلیکا ( $SiO_2$ ) و آلومینا ( $Al_2O_3$ )، دارای فعالیت کاتالیستی بالا، پایداری خوب و اما هزینه بالا است که در شرایط خاص و برای کاربردهای تخصصی استفاده می‌شود.

#### • کاتالیست‌های کبالت<sup>11</sup>

کبالت (Co) به عنوان فلز فعال به همراه پشتیبان‌هایی نظیر آلومینا ( $Al_2O_3$ ) یا سیلیکا ( $SiO_2$ )، فعالیت کاتالیستی مناسب و همچنین هزینه کمتری نسبت به روتنیم و رودیوم دارد لذا به عنوان یک جایگزین مقرون به صرفه برای نیکل و روتنیم استفاده می‌شود.

#### • کاتالیست‌های آهن<sup>12</sup>

این نوع کاتالیست‌ها شامل آهن (Fe) به عنوان فلز فعال و پشتیبان‌هایی نظیر سیلیکا ( $SiO_2$ )، زئولیت‌ها بوده که فعالیت کاتالیستی مناسب، هزینه پایین داشته که از ویژگی مهم آنها قابلیت بازیافتشان است. لذا برای مقیاس‌های بزرگ صنعتی، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه هستند.

### 2-5- تبدیل کربن دی‌اکسید به LPG

LPG، مخلوطی از پروپان و بوتان، به عنوان یک ماده زیست محیطی در نظر گرفته می‌شود. سوخت تمیز، به دلیل ماهیت غیر سمی و عدم وجود هیدروکربن‌های آروماتیک، به طور گسترده در کاربردهای حرارتی مسکونی، تجاری و کشاورزی استفاده می‌شود. علاوه بر این، LPG به طور فزاینده‌ای به عنوان مواد اولیه شیمیایی، پیشرانه آئروسول و مبرد استفاده می‌شود که می‌تواند جایگزین کلروفلوئوروکربن‌ها برای کاهش آسیب به لایه ازن زمین شود. به طور کلی، LPG از پالایش نفت، که بیشتر از ذخایر سوخت فسیلی به دست می‌آید، تولید می‌شود. با این حال، با کاهش ذخایر سوخت فسیلی، به نظر می‌رسد استراتژی برای سنتز LPG پاک بسیار مورد توجه باشد. تاکنون، هیدروژناسیون مستقیم یا غیرمستقیم  $CO_2$  برای سنتز LPG به ندرت گزارش شده است. از نظر تئوری، LPG می‌تواند به طور مستقیم از  $H_2$  و  $CO_2$  از طریق ترکیبی از واکنش جابجایی معکوس آب-گاز (RWGS) و واکنش سنتز فیشر-تروپش (FTS) بر روی کاتالیزور مبتنی بر آهن، سنتز شود. با این حال، هیدروکربن‌های مشتق شده از واکنش FTS همیشه از توزیع Anderson-Schulz-Flory (ASF) پیروی می‌کنند، که نشان‌دهنده توزیع گسترده هیدروکربن‌ها با طول‌های زنجیره متفاوت است که در نتیجه منجر به انتخاب‌پذیری پایین برای LPG می‌شود. به عنوان یک جایگزین، هیدروژناسیون مستقیم  $CO_2$  به LPG روی یک کاتالیزور منفرد برای سنتز انتخابی LPG با جفت کردن دو واکنش متوالی روی یک کاتالیزور هیبریدی مناسب است. به طور معمول، فرآیند دو مرحله‌ای شامل مرحله سنتز متانول و به دنبال آن مرحله آگیری متانول به هیدروکربن است. سنتز متانول از هیدروژناسیون  $CO_2$  یک واکنش گرمازا است و

<sup>1</sup> Rhodium-Based Catalysts

0

<sup>1</sup> Cobalt-Based Catalysts

1

<sup>1</sup> Iron-Based Catalysts

2

بنابراین در دمای پایین تر بهتر انجام می‌شود، در حالی که آبیگری متانول به فرآیند هیدروکربن دمای بالاتر را ترجیح می‌دهد. علاوه بر این، دمای بسیار بالا سرعت واکنش و واکنش گرماگیر RWGS نامطلوب و همچنین واکنش متاناسیون  $\text{CO}_2$  را تسریع می‌کند [9].

### 2-5-1- کاتالیست مورد استفاده

تبدیل کربن دی‌اکسید به گاز مایع (LPG، شامل پروپان و بوتان) یک فرآیند پیچیده است که نیاز به چندین مرحله واکنش و کاتالیست‌های مناسب دارد. این فرآیند معمولاً شامل هیدروژناسیون  $\text{CO}_2$  به محصولات هیدروکربنی و سپس افزایش زنجیره کربنی و ایزومریزاسیون برای تولید پروپان و بوتان است.

#### • هیدروژناسیون $\text{CO}_2$ به متانول

کاتالیست‌های مس-روی-آلومینا (Cu-Zn-Al Catalysts) که در آن  $\text{CO}_2$  و هیدروژن ( $\text{H}_2$ ) بر روی سطح کاتالیست جذب شده و به متانول تبدیل می‌شوند.

#### • تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها

از کاتالیست‌های زئولیتی استفاده شده که در آن‌ها متانول بر روی سطح زئولیت جذب شده و از طریق واکنش‌های اسیدی به هیدروکربن‌های سبک (مانند پروپان و بوتان) تبدیل می‌شود.

#### • کاتالیست‌های آهن و کبالت

از این کاتالیست‌ها در تبدیل  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2$  به هیدروکربن‌های طولانی زنجیر استفاده می‌شود. سنتز Fischer-Tropsch که  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2$  را به هیدروکربن‌های طولانی زنجیر تبدیل می‌کند.

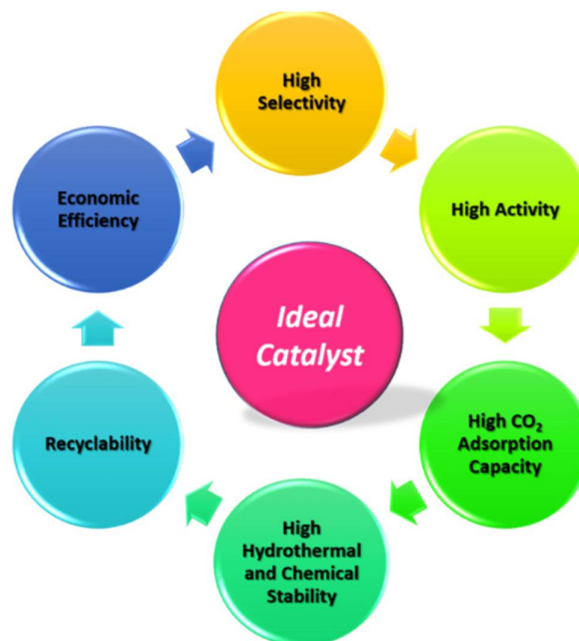
#### • ایزومریزاسیون و کراکینگ (Isomerization and Cracking)

کاتالیست‌های زئولیت‌های اصلاح‌شده، هیدروکربن‌های طولانی زنجیر بر روی سطح زئولیت جذب شده و به پروپان و بوتان تبدیل می‌شوند.

### 3- ویژگی‌های کاتالیست مناسب

همان‌طور که در بخش قبل توضیح داده شد برای انجام واکنش‌های تبدیل کربن دی‌اکسید به مواد مختلف با ارزش افزوده بالا به کاتالیست‌ها نیاز ضروری است. اما یک کاتالیست ایده‌آل باید یک سری ویژگی داشته باشد:

- انتخاب پذیری بالایی داشته باشد.
- فعالیت بالا داشته باشد.
- ار لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه باشد.
- قابلیت استفاده مجدد داشته باشد.
- مقاومت شیمیایی و حرارتی در شرایط متفاوت داشته باشد.



شکل 2- ویژگی‌های یک کاتالیست مناسب [17]

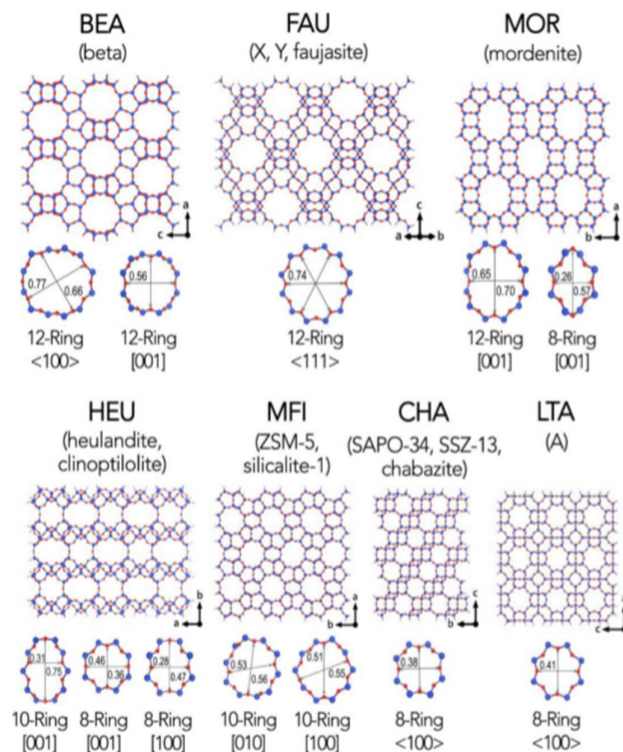
لذا با توجه به اهمیت بالای کاتالیست مورد استفاده در این فرآیندها و با توجه به ویژگی مناسب ساختارهای زئولیتی، لذا در ادامه به توضیح مشخصات و خواص زئولیت به عنوان کاتالیست می‌پردازیم.

#### 4- زئولیت‌ها

از نظر شیمی‌دان‌ها زئولیت ساختمانی است از پلیمرهای معدنی که دارای ساختاری چهاروجهی است. ساختمان کلی این چهاروجهی به صورت  $TO_4$  است که در آنها ممکن است T یک عنصر سه‌ظرفیتی مانند Al و B و Ga و یا چهاروجهی نظیر Si و Ge و یا پنج‌ظرفیتی مثل P باشد و کلیه‌ی این چهاروجهی‌ها از طریق اکسیژن مشترک به یکدیگر متصل می‌شوند (شکل 3). در واقع زئولیت، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی‌خاکی عناصر گروه اول و دوم اصلی<sup>3</sup> به ویژه سدیم، کلسیم، منیزیم، استرانسیم و باریوم هستند که شبکه‌های سه‌بعدی متشکل از چهاروجهی‌های  $[SiO_4]^{4-}$  و  $[AlO_4]^{4-}$  دارند. این مواد برای نخستین بار در سال 1756 توسط یک معدن‌شناس سوئدی به نام فردیک کرونستد شناسایی شده‌اند و زئولیت نام گرفته‌اند [18].

#### 4-1- انواع زئولیت‌ها:

<sup>13</sup> (IIA, IA)

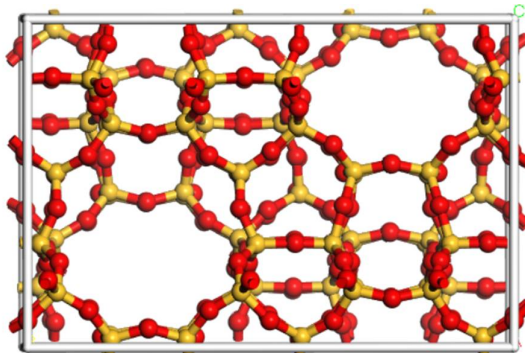


شکل 3- انواع ساختار زئولیت ها [19]

#### 1-1-4-1-1-4 زئولیت ZSM-5

ZSM-5 یکی از زئولیت‌های بسیار پرکاربرد در صنایع شیمیایی است که به دلیل ساختار منحصر به فرد MFI خود، دارای سطح بزرگ و کانال‌های مستقیم و متقاطع با اندازه منافذ حدود 5/5 آنگستروم می‌باشد. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که ZSM-5 در واکنش‌های کراکینگ کاتالیستی، ایزومریزاسیون، آلکیلاسیون و دهیدروژناسیون بسیار موثر باشد. اسیدیته قوی و پایداری حرارتی بالای این زئولیت نیز به عملکرد عالی آن در شرایط دما و فشار بالا کمک می‌کند. به همین دلیل ZSM-5 به طور گسترده در فرآیندهای پالایش نفت و تولید محصولات شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کاتالیزورها تا حد زیادی می‌توانند تولید مواد آروماتیک را با وجود کانال مستقیم انجام دهند [15]. در تولید مواد آروماتیک از منابع کربن غیر نفتی، زئولیت به عنوان یک کاتالیزور اسیدی برای کاتالیز انتخابی تبدیل چندین ترکیب به محصولات هیدروکربنی استفاده می‌شود. معمولاً اجزای دیگری مانند فلز یا اکسید برای تشکیل گونه‌های میانی و یا ترویج واکنشی که نمی‌تواند در کاتالیزور زئولیت ادامه یابد، مورد نیاز است. در طی فرآیند تبدیل، واکنش‌های متعددی می‌تواند در محل‌های فعال زئولیت رخ دهد، مانند الیگومریزاسیون، هیدروژن زدایی، معطر شدن یا ترک خوردگی، که منجر به تولید محصولات هیدروکربنی مختلف مانند الفین، آروماتیک، پارافین و سایر ترکیبات می‌شود. از طرفی گزینش پذیری توسط عوامل بسیاری از جمله توپولوژی، خواص اسید، اندازه بلور، مورفولوژی، ساختار منافذ و شرایط واکنش معین می‌شود [16]. زئولیت ZSM-5 حاوی منافذ حدود 0/5 نانومتر با توپولوژی چارچوب نوع MFI است. مورفولوژی مشاهده شده در تجزیه و تحلیل SEM از نوع تابوت است، اگرچه مورفولوژی‌های دیگری نیز گزارش شده است. با توجه به اندازه متوسط منافذ، چندین مطالعه نشان داده‌اند که گزینش پذیری برای تولید

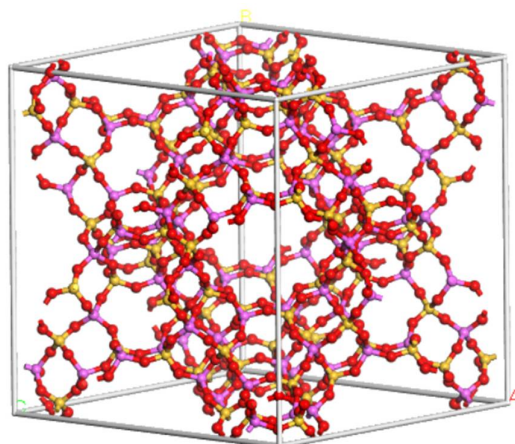
مواد آروماتیک با استفاده از این نوع زئولیت به بیش از 80 درصد رسیده است [20]. در مورد تولید مواد آروماتیک، زئولیت نه تنها محل فعال را برای آن فراهم می‌کند، بلکه به لطف کانال میکرو منافذ منحصر به فرد خود، محصول را به طور انتخابی به سمت محصول مورد نظر هدایت می‌کند [21].



شکل 4- ساختار مولکولی زئولیت ZSM-5

#### 4-1-2- زئولیت Y

زئولیت فاجازیت با ساختار FAU خود، یکی از زئولیت‌های محبوب در صنایع پتروشیمی و شیمیایی است. این زئولیت دارای حجم منافذ بزرگ حدود 7/4 آنگستروم است که امکان جذب و واکنش مولکول‌های بزرگتر را فراهم می‌کند. ویژگی‌های منحصر به فرد Y-Zeolite شامل سطح بزرگ، حجم منافذ بزرگ و اسیدیته قابل تنظیم است که آن را برای فرآیندهایی نظیر کراکینگ هیدروکربن‌ها، جذب گازها و کاتالیست‌های ریفرمینگ بسیار مناسب می‌سازد. پایداری حرارتی و مکانیکی این زئولیت نیز از مزایای دیگر آن محسوب می‌شود.



شکل 5- ساختار مولکولی زئولیت Y

#### 4-1-3- زئولیت بتا<sup>14</sup>

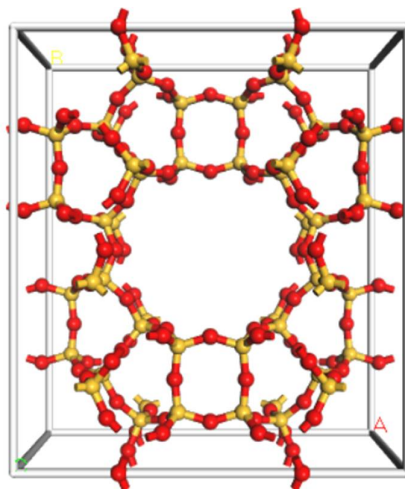
زئولیت بتا با ساختار BEA خود، یکی از زئولیت‌های مهم و پرکاربرد در صنایع شیمیایی است. این زئولیت دارای سطح بزرگ و حجم منافذ بزرگ است که امکان انجام واکنش‌های کاتالیستی متنوعی مانند هیدروایزومریزاسیون،

<sup>14</sup> Beta

آلکیلایون و کراکینگ کاتالیستی را فراهم می‌کند. اسیدیته متوسط تا قوی و پایداری حرارتی این زئولیت نیز از ویژگی‌های بارز آن است. ساختار سه‌بعدی با کانال‌های مستقیم و پیچ‌خورده باعث می‌شود که Beta Zeolite در فرآیندهای پیچیده شیمیایی کارایی بالایی داشته باشد.

#### 4-1-4- زئولیت موردنیت<sup>15</sup>

زئولیت موردنیت یا MOR با ساختاری با کانال‌های مستقیم و حجم منافذ متوسط، برای هیدروایزومریزاسیون، آلکیلایون و جذب آمونیاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. این زئولیت با پایداری حرارتی بالا و توانایی تنظیم اسیدیته، یکی از گزینه‌های مناسب برای فرآیندهایی است که نیاز به انجام واکنش‌های انتخابی دارند. کانال‌های آن با اندازه منافذ حدود 6/5 آنگستروم، مناسب برای واکنش‌های مولکول‌های متوسط است.



شکل 6- ساختار مولکولی زئولیت MOR

#### 4-1-5- زئولیت فریریت

زئولیت فریریت<sup>16</sup> یا FER با ساختاری با کانال‌های مستقیم و زیگ‌زاگ، اسیدیته قوی و حجم منافذ کوچک تا متوسط، برای ایزومریزاسیون، کراکینگ کاتالیستی و جذب انتخابی استفاده می‌شود. این زئولیت با ساختار متخلخل و امکان دسترسی به سایت‌های فعال، مناسب برای واکنش‌های انتخابی و تولید محصولات خاص است. پایداری حرارتی بالای آن امکان استفاده در شرایط دمایی بالا را فراهم می‌آورد.

#### 4-1-6- زئولیت MCM-41

زئولیت MCM-41 یکی از انواع زئولیت‌ها است که ساختار مشبک و سطح بزرگ دارد. این زئولیت با حجم منافذ بزرگ و اسیدیته قابل تنظیم، به عنوان کاتالیست‌ها در فرایندهای بزرگ مولکولی مانند کراکینگ کاتالیستی و همچنین جذب و ذخیره‌سازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرد. ساختار منظم MCM-41 باعث می‌شود که برای واکنش‌هایی که نیاز به دسترسی به سطح بزرگ و منافذ بزرگ دارند، مناسب باشد.

<sup>15</sup> Mordenite

<sup>16</sup> Ferrierite

## 5- استفاده از زئولیت برای تبدیل کربن دی اکسید

### 5-1- فرآیندهای هیدروژناسیون برای تولید هیدروکربن از کربن دی اکسید

تولید هیدروکربن از CO<sub>2</sub> از طریق سنتز اصلاح شده فیشر- تروپش (FTs) معمولاً از کاتالیزورهای فلزات فعال مانند کاتالیزور مبتنی بر کبالت (Co) و آهن (Fe) استفاده می‌کند. با این حال، برخی از فلزات گرانبها نیز به دلیل عملکرد عالی آنها در هیدروژنه کردن CO مورد استفاده قرار گرفته‌اند [22]. به عنوان مثال، ترکیب نانوذرات پلاتین در زئولیت H-ZSM-5 عملکرد خوبی در ارتقای فرآیند متاناسیون CO<sub>2</sub> از خود نشان داده است. نانوذرات پلاتین با اندازه کنترل شده که روی زئولیت لنگر انداخته‌اند می‌توانند میزان مصرف CO<sub>2</sub> را تا 16 برابر بیشتر از H-ZSM-5 تنها افزایش دهند [23]. رامیراز و همکاران همچنین ترکیب Pd و زئولیت SAPO-34 را برای تولید پروپان از هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> گزارش کرده‌اند. حضور پالادیم باعث افزایش تولید پارافین از طریق هیدروژناسیون می‌شود (بیش از 99% هیدروکربن اشباع است). در همین حال، SAPO-34 توپولوژی مناسبی را برای بهبود گزینش پذیری به محصول پروپان مورد نظر ارائه می‌دهد که در نتیجه گزینش پذیری بالاتر از 50 درصد ایجاد می‌کند [24]. کاتالیزورهای مبتنی بر آهن معمولاً برای تولید هیدروکربن C<sub>2</sub><sup>+</sup> از CO<sub>2</sub> از طریق فرآیند اصلاح شده فیشر تروپش به دلیل توانایی عالی آنها در هر دو واکنش RWGS و FTs ترجیح داده می‌شوند [25]. همچنین محصول به دست آمده، ماهیت اولفینی بالایی را تولید می‌کند [26]. فرآیند آغازین واکنش RWGS را کاتالیز می‌کند تا یکی از اتم‌های اکسیژن موجود در دی‌اکسید کربن را بشکند و CO تولید کند. سپس، CO را می‌توان با H<sub>2</sub> ترکیب کرد تا ترکیبی به نام گاز سنتز تجدیدپذیر ایجاد کند که می‌تواند از طریق FT به هیدروکربن تبدیل شود. با این حال، مکانیسم انتشار زنجیره‌ای FTها معمولاً منجر به توزیع گسترده‌ای از هیدروکربن‌های معمولی می‌شود. از این نظر، استفاده از کاتالیزورهای زئولیت می‌تواند واکنش را به سمت تولید محصولات مورد نظر هدایت کند که دلیل آن انتخاب شکل منحصر به فرد و خواص اسیدی است. به عنوان مثال، ایزوپارافین‌های محدوده بنزین با اعداد اکتان بالا را می‌توان با پیروی از این فرآیند FTs با هیدروایزومریزاسیون بعدی بر روی کاتالیزور زئولیت به دست آورد [27]. چندین نوع تحقیق مکانیسم واکنش تبدیل CO<sub>2</sub> به هیدروکربن را بر روی کاتالیزور مبتنی بر آهن پیشنهاد کرده‌اند. در تحقیقی کاتالیزور آهن شامل دو محل فعال است، یعنی فاز آهن اکسیدی و فاز کاربید آهن (Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>). اولی مسئول واکنش RWGS از طریق انتزاع یک اتم O در CO<sub>2</sub> توسط رادیکال H برای تشکیل CO بود. در همین حال، دومی در تفکیک CO به انتشار کربن-کربن توسط FTs درگیر است. محل اسیدی در کاتالیزور زئولیت مسئول واکنش هیدروایزومریزاسیون بود. بنابراین، محصول ایزوپارافین چند شاخه‌ای را می‌توان به دست آورد. این مکانیسم پیشنهادی کاملاً شبیه گزارش‌های منتشر شده توسط وی و همکاران بود [26]. در واکنش تولید متان از کربن دی‌اکسید با کاتالیزور بدون فلز به ندرت در متاناسیون CO<sub>2</sub> استفاده می‌شد. حسین<sup>17</sup> و همکاران متاناسیون CO<sub>2</sub> با استفاده از سیلیس فیبری بدون فلز ZSM-5 انجام دادند. برای سنتز کاتالیست مورد استفاده از روش میکرومولشن<sup>18</sup> استفاده شد و زئولیت FS@ZSM-5 سنتز شد [28]. شکل 8 شامل دو نمودار میله‌ای است که مقایسه‌ای بین عملکرد کاتالیست‌های ZSM-5 و FS@ZSM-5 در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در شکل 8 و در نمودار A مشاهده می‌شود که انتخاب‌پذیری

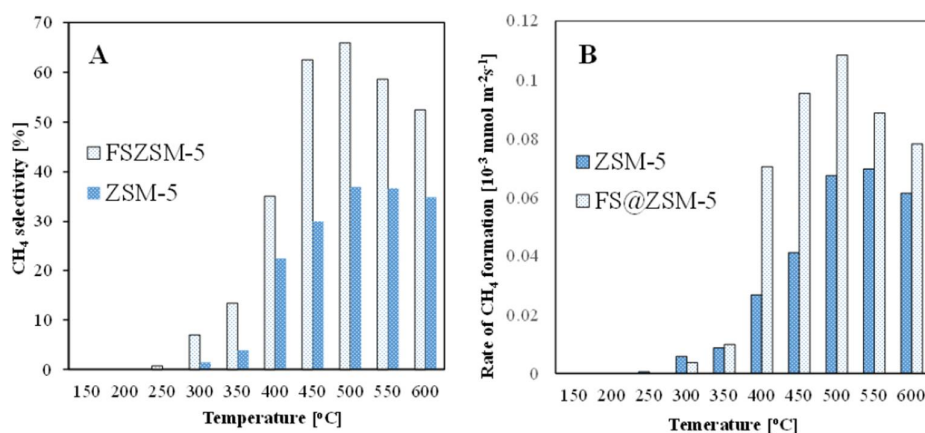
<sup>1</sup> Hussain

7

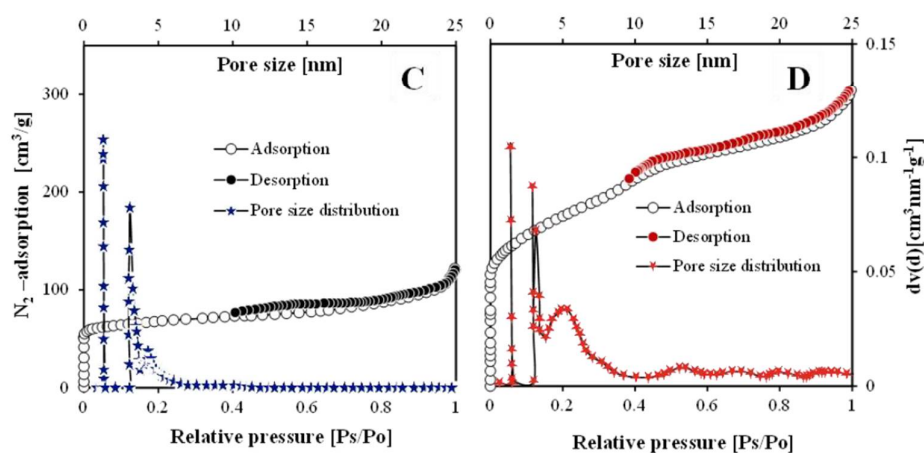
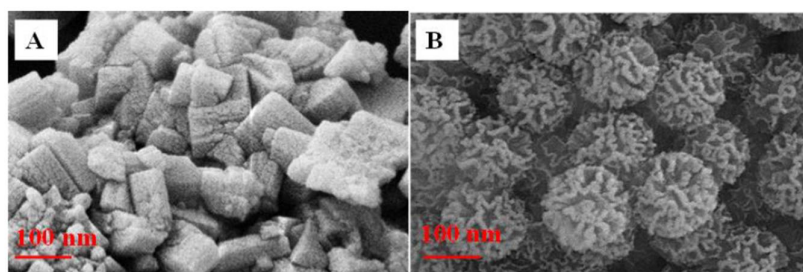
<sup>1</sup> microemulsion

8

CH<sub>4</sub> در هر دو کاتالیست با افزایش دما افزایش می‌یابد. با این حال، در تمامی دماها انتخاب پذیری بالاتری نسبت به ZSM-5 دارد. در دمای 550 درجه سانتی‌گراد، انتخاب پذیری CH<sub>4</sub> برای هر دو کاتالیست به حداکثر می‌رسد [28]. حضور پروموتور عملکرد واکنش FT را بهبود می‌بخشد. برای مثال، فلز مس سرعت نسبی خروج اکسیژن را بعد از اینکه کربن مونو اکسید به صورت مولکولی جذب می‌شود افزایش می‌دهد. فلز روی حضور کاتالیست را در پایه افزایش می‌دهد [29].



شکل 8- (A) مقایسه انتخاب پذیری CH<sub>4</sub> بین ZSM-5 و FS@ZSM-5 در دماهای مختلف، (B) مقایسه نرخ تشکیل CH<sub>4</sub> بین ZSM-5 و FS@ZSM-5 در دماهای مختلف [28]



شکل 9- (A) نمای FESEM از کاتالیست ZSM-5، (B) نمای FESEM از کاتالیست FS@ZSM-5، نمودار (C): ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها برای کاتالیست ZSM-5، نمودار (D): ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها برای کاتالیست FS@ZSM-5 [28]

در شکل 9 تصویر A نمایی از ساختار میکروسکوپی ZSM-5 با بزرگنمایی 100 نانومتر است. این تصویر نشان می‌دهد که ZSM-5 دارای ساختاری کریستالی و منظم با اندازه ذرات یکنواخت است. تصویر B نمایی از ساختار میکروسکوپی FS@ZSM-5 با بزرگنمایی 100 نانومتر است. در این تصویر، FS@ZSM-5 دارای ساختاری گل‌مانند و متخلخل است که نشان‌دهنده تغییر ساختاری پس از اصلاح است. نمودار C نشان می‌دهد که ZSM-5 دارای جذب نیتروژن بالا در فشارهای نسبی پایین است که نشان‌دهنده وجود حفره‌های میکرو و مزوپور در ساختار آن است. همانطور نمودار D نشان می‌دهد که FS@ZSM-5 دارای حفره‌های بزرگتر و متخلخل‌تر نسبت به ZSM-5 است و توزیع اندازه حفره‌ها در فشارهای نسبی مختلف متفاوت است. لذا به طور کلی آنالیزها که اصلاح ساختاری ZSM-5 به FS@ZSM-5 باعث تغییرات قابل توجهی در ساختار و توزیع حفره‌ها شده است که می‌تواند تأثیر زیادی بر عملکرد کاتالیستی این مواد داشته باشد [28].

## 5-2- تولید مواد آروماتیک از کربن دی اکسید

تبدیل کربن‌دی‌اکسید به مواد آروماتیک با استفاده از کاتالیزورهای زئولیتی بسیار با استقبال مواجه شده است. از طرفی افزودن فلز به ساختار زئولیت و یا اصلاح فرآیند واکنش به بهبود عملکرد کاتالیست کمک می‌کند. رامیراز و همکاران<sup>9</sup> در سال 2019 اثر توپولوژی‌های مختلف زئولیت‌ها در هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار دادند. کاتالیزور مورد استفاده، اکسید آهن و زئولیت دوپ شده با سوپراکسید پتاسیم بود که در آن از زئولیت نوع‌های MOR و MFI استفاده شد. نتایج نشان داد که این دو زئولیت متفاوت در گزینش‌پذیری محصول تفاوت ایجاد می‌کنند. MFI گزینش‌پذیری بالایی را برای تولید محصول آروماتیک نشان داد. در همین حال، MOR که فقط یک کانال مستقیم دارد برای تولید الفین‌های سبک مطلوب است. علت این امر، پتانسیل بالاتر MFI در ارائه یک کانال محدود برای فعال کردن آلکان‌های طولانی به سمت یون‌های کربنیوم نسبت داده می‌شود. با این حال، باید توجه داشت که خواص اسیدی نیز یک جنبه حیاتی است که باید در نظر گرفته شود، زیرا آنها نقش مهمی در بهبود انجام واکنش دارند. بنابراین اسیدیته این دو زئولیت باید قابل مقایسه باشد. در زئولیت‌ها، خواص اسیدی به طور کلی با نسبت Si/Al متناسب است. بر اساس تجزیه و تحلیل ترکیبی، میزان Si/Al به ترتیب برای ZSM-5 و MOR 35 و 25 بود. با این حال، از تجزیه و تحلیل NH<sub>3</sub>-TPD مشخص شد که تفاوت معنی داری در اسیدیته بین این دو زئولیت وجود ندارد. در مطالعه آنها، همبستگی خطی بین نسبت Si/Al و انتخاب آروماتیک در زئولیت MFI نیز مشاهده شد. محتوای آلی بالاتر برای تشکیل مواد آروماتیک مطلوب‌تر بود [21]. لیو و همکاران<sup>20</sup> به سنتز نوین زئولیت سلسله مراتبی ZSM-5 برای تولید آروماتیک‌ها از کربن‌دی‌اکسید رسیدند. آنها از OSDA<sup>21</sup>، سلولز ارزان قیمت و گلوکز استفاده کرده و دو ساختار را مورد بررسی قرار دادند، زئولیت مشتق شده از گلوکز، اندازه کریستال و محتوای اسیدیته بالاتری نسبت به زئولیت مشتق شده از سلولز را داشت. مرحله بعدی استفاده از کاتالیزور دوامی Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KO<sub>2</sub> بود که بر روی همه زئولیت‌های سنتز شده قرار گرفت و نتیجه نشان داد که تا 50 ساعت هیچ غیرفعال سازی از کاتالیست‌ها مشاهده نشد.

<sup>1</sup> Ramirez et al.

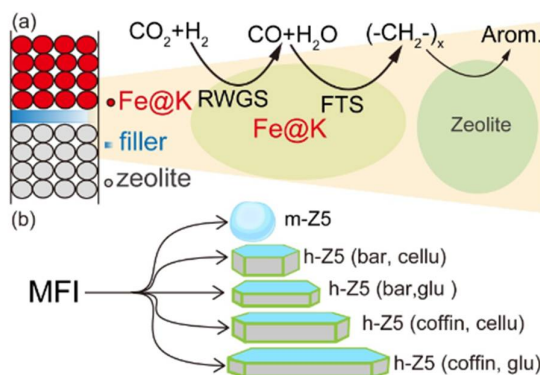
9

<sup>2</sup> Liu et al.

0

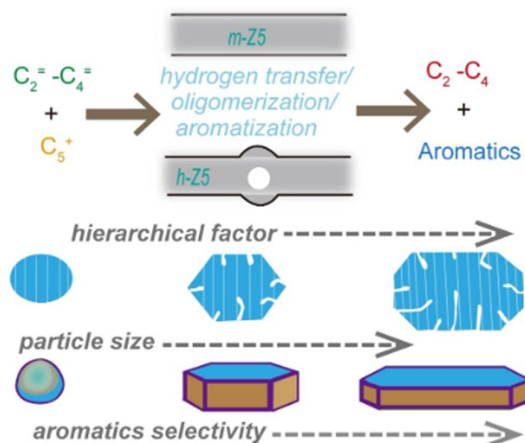
<sup>2</sup> Organic Structure Directing Agent

1



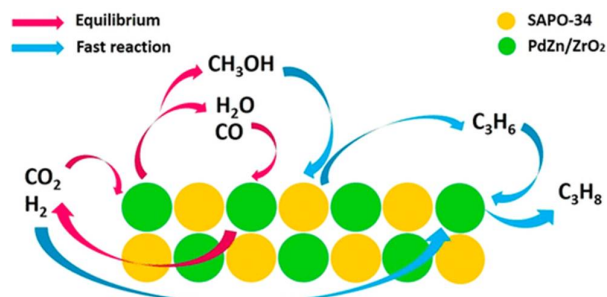
شکل 10- تبدیل کربن دی‌اکسید به آروماتیک توسط زئولیت دو عاملی، (ب) انواع زئولیت‌های ZSM [15].

زئولیت مشتق شده از گلوکز بیشترین انتخاب‌پذیری نسبت به تولید آروماتیک را نشان داد. در این تحقیق هر دو عامل فیزیکی و شیمیایی (اندازه ذرات و ساختار سلسله مراتبی) که در شکل نشان داده شده است، بر روی عملکرد کاتالیزور و همچنین تولید محصول مطلوب نقش اساسی داشتند (شکل 11) [15].



شکل 11- تاثیر اندازه و ساختار کاتالیست بر میزان تبدیل کربن دی‌اکسید به آروماتیک [15]

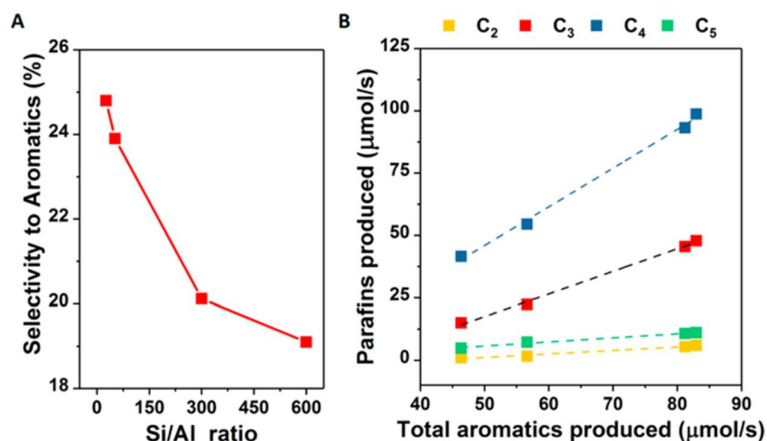
جانو و همکاران<sup>22</sup> از ترکیب زئولیت و اکسید (روی کرومات) برای تبدیل مستقیم کربن دی‌اکسید به آروماتیک طراحی کردند. نسبت پارازایلن به زایلن و نسبت پارازایلن به آروماتیک به ترتیب 97/3 و 63/9 نشان داده شد [30]. رامیرز و همکاران در سال 2021 برای تولید پروپان از کربن دی‌اکسید از کاتالیست زئولیتی استفاده کردند.



شکل 12- مکانیزم واکنش تولید پروپان از کربن دی‌اکسید [24]

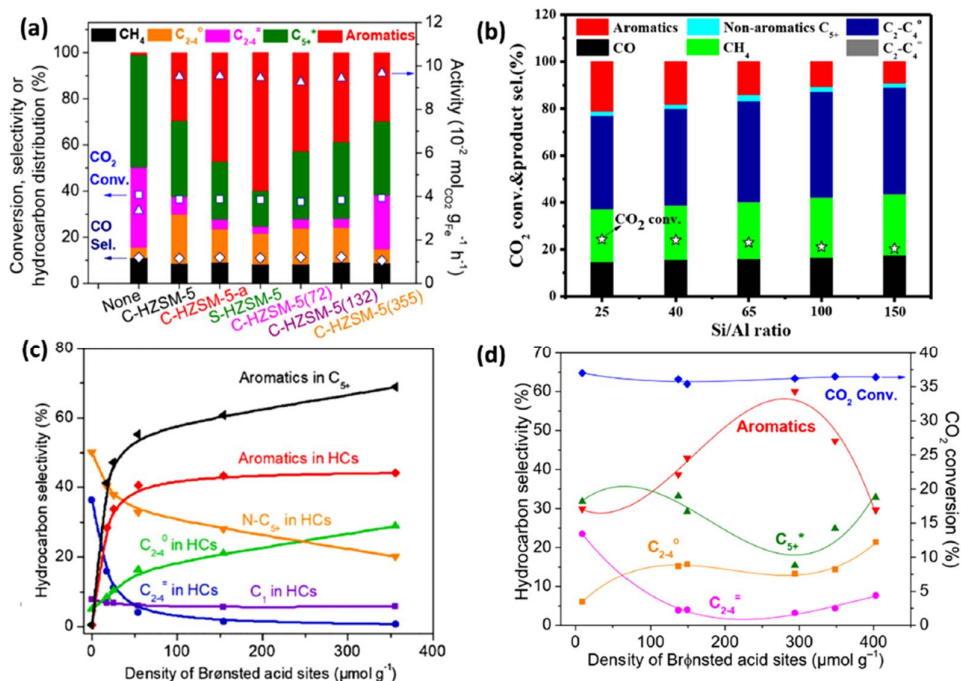
<sup>22</sup> Gao et al.

آنها یک کاتالیزور چند عاملی SAPO-34 همراه با فلزهای پالادیم و روی ساختند (شکل 12) که کاتالیستی بسیار فعال و انتخاب پذیر برای تبدیل کربن دی اکسید به پروپان بود. میزان تبدیل کربن دی اکسید نزدیک 40 درصد در دمای 350 درجه سانتی گراد و فشار 50 بار بود. ابتداء متانول توسط آلیاژ فلزی تشکیل شد. آنالیزهای تشخیصی به خوبی این امر را مشخص کردند و نشان دادند روی اکسید با ابعاد 2 نانومتر که به صورت پوسته هسته قرار گرفته است عامل تبدیل کربن دی اکسید است. سپس متانول تشکیل شده، بر روی زئولیت واکنش داده و این سرعت واکنش تبدیل کربن دی اکسید را افزایش می دهد [24]. برای ساخت کاتالیست دو عاملی، ابتدا اکسید آهن و پتاسیم سوپر اکسید با هم مخلوط شدند، سپس زئولیت ZSM-5 سنتز شد و بعد از تبادل یونب با محلول یک مولار آمونیم نیترات استفاده شد. مطالعات نشان داده اند که جاذب های زئولیتی پتانسیل قابل توجهی برای تولید بنزین از CO<sub>2</sub> دارند. با این حال، چالش اصلی تمایل کاتالیست ها به تولید CO به جای بنزین است. در میان جاذب های مختلف بررسی شده، Na<sup>-</sup> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 بهترین عملکرد را با 61% انتخاب بنزین و 15% انتخاب CO نشان داده است. جاذب های زئولیتی با کانال های MR نیز برای تولید بنزین و دیزل کارآمد هستند. شکل 13 نشان می دهد که نسبت Si/Al بر انتخاب آروماتیک در سیستم Na-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 تأثیر قابل توجهی می گذارد. با افزایش نسبت Si/Al از 12/5 به 35، انتخاب آروماتیک به 74/3% افزایش می یابد. این امر به دلیل افزایش تعداد کانال های 10 عضوی در زئولیت ZSM-5 و اسیدیته پایین تر آن است که برای واکنش های اولیگومریزاسیون و آروماتیزاسیون مطلوب هستند شکل 13 نشان می دهد که نسبت Si/Al نه تنها بر انتخاب آروماتیک بلکه بر نسبت آروماتیک به پارافین نیز تأثیر می گذارد. در نسبت Si/Al برابر با 35، نسبت آروماتیک به پارافین به 2/7 می رسد.



شکل 13- آ) تأثیر نسبت سلسیم به آلومینیم به انتخاب پذیری، ب) نسبت آروماتیک به پارافین تولیدی [21]

کوی و همکاران از زئولیت کامپوزیت شده برای تولید آروماتیک از کربن دی اکسید استفاده کردند [31]. در همین آزمایش ها با کنترل نسبت Si/Al اثر اسیدیته زئولیت را ارزیابی کردند. افزایش نسبت Si/Al باعث کاهش گزینش آروماتیک (شکل 14) به دلیل کاهش چگالی محل اسید برونستد می شود. اسید برونستد محل اصلی فعال برای آروماتیزاسیون است. بنابراین، انتخاب آروماتیک بالاتر با افزایش چگالی اسید برونستد (شکل 14) به دست می آید [32]. با این حال، محل های بیش از حد اسید برونستد ممکن است انتخاب آروماتیک را به دلیل تشکیل کک در محل فعال و مسدود کردن کانال های زئولیت کاهش دهد، که عمدتاً باعث غیرفعال شدن کاتالیزور می شود (شکل 14).



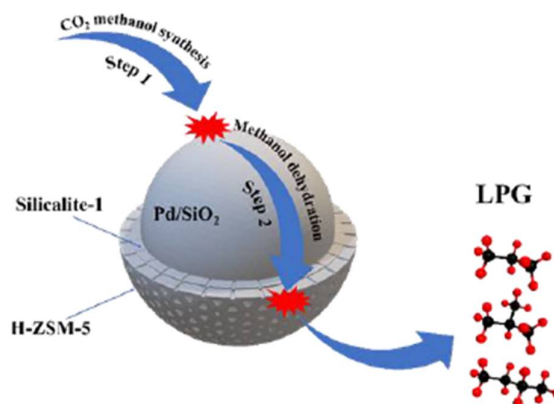
شکل 14- تاثیر اسیدیته بر انتخاب پذیری آروماتیک [32, 31]

### 3-5- تولید LPG از کربن دی اکسید

معمولاً در واکنش‌های کاتالیستی افزایش دما باعث افزایش شانس واکنش پذیری می‌شود. در واکنش تبدیل کربن دی‌اکسید به LPG با افزایش دما از 260 درجه سانتی‌گراد به 300 درجه سانتی‌گراد، گزینش پذیری‌های MeOH و DME به وضوح کاهش می‌یابد، در حالی که گزینش پذیری LPG به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، زیرا واکنش‌های آزدایی MeOH و واکنش‌های آزدایی DME در دمای نسبی بالا مطلوب است. اگرچه واکنش‌های CO<sub>2</sub> و CO به متانول گرمازا هستند، دمای نسبی بالا به افزایش نرخ جنبشی آنها کمک می‌کند، از این رو، تبدیل CO<sub>2</sub> و CO را به تدریج افزایش می‌دهد. با این حال، هنگامی که دما بیشتر به 320 درجه سانتی‌گراد می‌رسد، تبدیل CO<sub>2</sub> و کاهش واضحی را نشان می‌دهد، به دلیل محدودیت ترمودینامیکی واکنش گرمازایی سنتز متانول، که بر انتخاب LPG تأثیر می‌گذارد. لازم به ذکر است که با افزایش بیشتر دما به 340 درجه سانتی‌گراد، تبدیل CO<sub>2</sub> به طور چشمگیری افزایش می‌یابد، در حالی که کاهش شدید در تبدیل CO مشاهده می‌شود. این نشان می‌دهد که واکنش RWGS به طور موثر با واکنش CO<sub>2</sub> به متانول رقابت می‌کند، زیرا دمای بالا به شدت باعث تحریک سرعت واکنش RWGS می‌شود، زیرا یک واکنش گرماگیر است. علاوه بر این، محصول متان به دلیل متاناسیون جدی CO<sub>2</sub> روی کاتالیزور هسته Pd/SiO<sub>2</sub> و همچنین واکنش هیدروکراکینگ بیش از حد بر روی پوسته اسیدی H-ZSM-5 به طور قابل توجهی افزایش یافته است. بنابراین، دمای واکنش بهینه به عنوان 300 درجه سانتی‌گراد تایید شده است، با بالاترین گزینش پذیری LPG که به 35/6% می‌رسد [9]. لی و همکاران استراتژی سنتز انتخابی LPG از هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> را از طریق واکنش‌های پشت سر هم شامل واکنش سنتز متانول و واکنش آزدایی متانول بر روی کاتالیزور کپسول دو پوسته نشان داده‌اند. کاتالیزور کپسول Pd/SiO<sub>2</sub> با ساختار کاملاً مشخص با موفقیت با روش

<sup>23</sup> Li et al.

هیدروترمال ساخته شد و گزینش پذیری LPG را تا 35/6% با تبدیل  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  به ترتیب 5/5% و 12/8% نشان داد. علاوه بر این،  $\text{Pd/SiO}_2\text{-SZ}$  ساختار ثابتی را حفظ کرد و رسوب کربن ناچیزی را از طریق واکنش ایجاد کرد، در نتیجه عملکرد کاتالیزوری پایدار را طی واکنش 50 ساعته ارائه کرد. با این حال،  $\text{Pd/SiO}_2\text{-SZ}$  انتخاب پذیری ضعیف LPG تنها 2/5% با مقادیر زیادی از DME و MeOH بیش از 78%، به دلیل واکنش آزددایی ناکارآمد بیش از  $\text{Pd/SiO}_2\text{-SZ}$  بدون اثر محصور شدن را نشان داد. بنابراین، ثابت شده است که کاتالیزور کپسولی با ساختار محدود کاملاً تعریف شده متشکل از کاتالیزور مبتنی بر فلز به عنوان هسته و لایه H-زئولیت که در شکل 7 نشان داده شده عنوان پوسته موثرترین در واکنش های کاتالیزوری پشت سر هم است [9].



شکل 7- شماتیک کاتالیست فرآیند تولید LPG از کربن دی اکسید [9]

#### 4-4- تولید دی متیل اتر از کربن دی اکسید

مشابه تولید آروماتیک از گاز سنتز، تبدیل  $\text{CO}_2$  به محصولات آروماتیک نیاز به یک کاتالیزور دو عاملی دارد که مسئول تحقق دو واکنش متوالی، فعال سازی  $\text{CO}_2$  و آروماتیزاسیون است. برای این مورد، یک کاتالیزور مبتنی بر آهن یا اکسید فلزی همراه با زئولیت گزارش شده است. در طی فرآیند واکنش، دو نوع واسطه وجود دارد که می توانند بر اساس کاتالیزور مورد استفاده تشکیل شوند. کاتالیزور مبتنی بر آهن معمولاً منجر به تولید  $\text{CO}$  و یا الفین واسطه می شود، در حالی که مس یا سایر کاتالیزورهای اکسید فلزی در واکنش میانی متانول تولید می کنند. این دو مسیر مختلف به ترتیب به عنوان مسیرهای انتقال معکوس گاز آب (RWGS) و مسیرهای واسطه شده با متانول شناخته می شوند. زئولیت به عنوان کاتالیزور اسیدی برای تبدیل ماده میانی برای انجام واکنش های بیشتر، مانند کراکینگ هیدروژنی، دیمریزاسیون، الیگومریزاسیون، ایزومریزاسیون و هیدروژن زدایی (انتقال H) عمل می کند [16]. در سال 2022 کریم<sup>24</sup> و همکاران با استفاده از کاتالیست زئولیتی طی یک مرحله دی متیل اتر را از کربن دی اکسید تهیه کردند. برای این منظور از زئولیت دو عاملی مس و روی اکسید بر پایه آلومینا برای تبدیل کربن دی اکسید به متانول و سپس از کاتالیست دو عاملی ZSM-5 برای آزددایی متانول برای تولید دی متیل اتر استفاده شد. با افزایش دما میزان تبدیل از 1/15% به 16/58% افزایش یافت. اما انتخاب پذیری متانول و دی متیل اتر به ترتیب 40% و 50% کاهش یافت. بهترین عملکرد کاتالیست در دمای 200 و 250 درجه سانتی گراد و فشار 30 بار بود [14]. کاتالیزور هیبریدی (CZA/ZSM-HM) به دست آمده از زئولیت مزوپور توخالی نانو-ZSM-HM و  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  گزینش پذیری عالی

<sup>24</sup> Krim et al.

DME (74 درصد) و پایداری عالی را در طول زمان واکنش نشان می‌دهد. غلظت بالاتر اسید لوئیس زئولیت و حجم‌های مزوپور بزرگ باعث تشکیل DME می‌شود. محل‌های تشکیل دی‌متیل‌اتر عمدتاً نقاط سایت‌های اسیدی لوئیس هستند [14]. فراستری و همکاران<sup>25</sup> به بررسی استفاده از کاتالیست‌های زئولیتی متفاوت برای تولید دی‌متیل‌اتر از کربن‌دی‌اکسید پرداختند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که زئولیت‌های مختلف به همراه معماری‌های مختلف، نه تنها بر خواص فلزی، بلکه بر اسیدیته نیز تاثیر می‌گذارند. زئولیت‌های موردنیت نشان داده شد که حامل بسیار کارآمدی برای سایت‌های اکسید فلزی بوده که منجر به ایجاد یک کاتالیزور هیبریدی فعال و انتخابی شده و بهره‌وری بسیار خوبی برای تولید دی‌متیل‌اتر نشان داده‌اند [33].

## 6- نتیجه گیری

ساختار زئولیت، به‌ویژه از نظر چگالی اسیدی و قدرت کاتالیستی، تأثیر بسزایی در انتخاب‌پذیری و ترکیب محصولات حاصل از تبدیل کربن‌دی‌اکسید دارد. بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که زئولیت‌های دارای سایت‌های اسیدی قوی‌تر، به‌ویژه برای سنتز ترکیبات آروماتیک مناسب‌تر هستند، درحالی‌که زئولیت‌هایی با اسیدیته کمتر، تولید اولفین‌ها و هیدروکربن‌های میان‌سنگین (مانند گازوئیل) را تسهیل می‌کنند. ماهیت اسیدی زئولیت‌ها به‌صورت دو نوع سایت اسیدی لوئیس و برونستد ظاهر می‌شود، که میزان و نوع آن‌ها را می‌توان از طریق تغییر نسبت سیلیسیم به آلومینیوم و همچنین افزودن کاتیون‌های مختلف تنظیم کرد.

علاوه بر ویژگی‌های اسیدی، ساختار تخلخل زئولیت نیز نقش تعیین‌کننده‌ای در انتخاب‌پذیری محصول، پایداری کاتالیست و بهبود فرآیند انتقال جرم ایفا می‌کند. بنابراین، روش سنتز زئولیت مستقیماً بر عملکرد آن در تبدیل کربن‌دی‌اکسید تأثیرگذار است. در سال‌های اخیر، استفاده از کاتالیزورهای زئولیتی برای تبدیل CO<sub>2</sub> به ترکیبات آروماتیک مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. از سوی دیگر، اصلاح ساختاری زئولیت‌ها از طریق افزودن فلزات و بهینه‌سازی شرایط واکنش، موجب بهبود عملکرد کاتالیست می‌شود. در فرآیند تولید ترکیبات آروماتیک، زئولیت نه‌تنها به‌عنوان سایت فعال کاتالیستی عمل می‌کند، بلکه با داشتن کانال‌های میکرومتخلخل منحصربه‌فرد، مسیر واکنش را به‌سمت تولید محصولات هدف هدایت می‌کند. در این راستا، زئولیت موردنیت به‌عنوان یک حامل کارآمد برای سایت‌های اکسید فلزی شناخته شده است که منجر به توسعه کاتالیزورهای هیبریدی فعال و انتخابی شده و عملکرد مطلوبی را در سنتز دی‌متیل‌اتر (DME) نشان داده است. این یافته‌ها نشان‌دهنده‌ی پتانسیل بالای زئولیت‌های اصلاح‌شده در بهبود کارایی فرآیندهای تبدیل کربن‌دی‌اکسید و طراحی کاتالیست‌های نوین با کارایی بالا است.

## 7- منابع

- [1] F. Bahmanzadegan and A. Ghaemi, "Modification and functionalization of zeolites to improve the efficiency of CO<sub>2</sub> adsorption: A review," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, pp. 100564, 2023.
- [2] K. Li, B. Peng, and T. Peng, "Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion to solar fuels," *Acs Catalysis*, vol. 6, no. 11, pp. 7485-7527, 2016.
- [3] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, and Y. Sun, "A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion," *Catalysis Today*, vol. 148, no. 3-4, pp. 221-231, 2009.
- [4] Y. He, F. H. Müller, R. Palkovits, F. Zeng, and C. Mebrahtu, "Tandem catalysis for CO<sub>2</sub> conversion to higher alcohols: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 123663, 2024.

<sup>2</sup> Frusteri et al.

- [5] A. Ghosh, D. Nag, R. Chatterjee, A. Singha, P. S. Dash, B. Choudhury, and A. Bhaumik, "CO 2 to dimethyl ether (DME): structural and functional insights of hybrid catalysts," *Catalysis Science & Technology*, vol. 14, no. 6, pp. 1387-1427, 2024.
- [6] X. Guo *et al.*, "A novel bifunctional catalyst obtained by in situ introduction of hierarchically structured HZSM-5 for direct DME synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation," *Fuel*, vol. 364, pp. 131057, 2024.
- [7] Q. Tang, T. Li, W. Tu, H. Wang, Y. Zhou, and Z. Zou, "Recent Advances in Diverse MXenes-Based Structures for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction into Renewable Hydrocarbon Fuels," *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 19, pp. 2311609, 2024.
- [8] S. Chen *et al.*, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Light Olefins over ZnZrOx/SSZ-13," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 63, no. 8, pp. e202316874, 2024.
- [9] K. Baamran, A. A. Rowanghi, and F. Rezaei, "Direct synthesis of ethylene and hydrogen from CO<sub>2</sub> and ethane over a bifunctional structured CaO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZSM-5 adsorbent/catalyst monolith," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 11, no. 3, pp. 1006-1018, 2022.
- [10] A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, and M. Mavrikakis, "On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 4, pp. 1402-1414, 2008.
- [11] B. Smith RJ, M. Loganathan, and M. S. Shantha, "A review of the water gas shift reaction kinetics," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 8, no. 1, 2010.
- [12] Y. A. Daza and J. N. Kuhn, "CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels," *RSC advances*, vol. 6, no. 55, pp. 49675-49691, 2016.
- [13] T. Fleisch, A. Basu, and R. Sills, "Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 9, pp. 94-107, 2012.
- [14] K. Krim, A. Sachse, A. Le Valant, Y. Pouilloux, and S. Hocine, "One step dimethyl ether (DME) synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over hybrid catalysts containing Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-sized hollow ZSM-5 zeolites," *Catalysis Letters*, vol. 153, no. 1, pp. 83-94, 2023.
- [15] K. Liu, A. Ramirez, X. Zhang, M. Çağlayan, X. Gong, J. Gascon, and A. D. Chowdhury, "Interplay Between Particle Size and Hierarchy of Zeolite ZSM-5 During the CO<sub>2</sub>-to-aromatics Process," *ChemSusChem*, vol. 16, no. 19, pp. e202300608, 2023.
- [16] I. G. Makertihartha, N. J. Azhari, and G. Kadja, "A Review on Zeolite Application for Aromatic Production from NonPetroleum Carbon-Based Resources," *Journal of Engineering & Technological Sciences*, vol. 55, no. 2, 2023.
- [17] A. Veltý and A. Corma, "Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO<sub>2</sub> to chemicals and fuels," *Chemical Society Reviews*, vol. 52, no. 5, pp. 1773-1946, 2023.
- [18] F. Bahmanzadegan, M. A. Pordsari, and A. Ghaemi, "Improving the efficiency of 4A-zeolite synthesized from kaolin by amine functionalization for CO<sub>2</sub> capture," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, pp. 12533, 2023.
- [19] M. M. Zagho, M. K. Hassan, M. Khraisheh, M. A. A. Al-Maadeed, and S. Nazarenko, "A review on recent advances in CO<sub>2</sub> separation using zeolite and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs)," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 6, pp. 100091, 2021.
- [20] I. Makertihartha, G. T. M. Kadja, M. L. Gunawan, R. R. Mukti, and S. Subagjo, "Exceptional aromatic distribution in the conversion of palm-oil to biohydrocarbon using zeolite-based catalyst," *J. Eng. Technol. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 584-597, 2020.

- [21] A. Ramirez *et al.*, "Effect of zeolite topology and reactor configuration on the direct conversion of CO<sub>2</sub> to light olefins and aromatics," *ACS catalysis*, vol. 9, no. 7, pp. 6320-6334, 2019.
- [22] J. Kang *et al.*, "Mesoporous zeolite-supported ruthenium nanoparticles as highly selective Fischer–Tropsch catalysts for the production of C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> isoparaffins," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 22, pp. 5200-5203, 2011.
- [23] A. Sápi *et al.*, "Synergetic of Pt nanoparticles and H-ZSM-5 zeolites for efficient CO<sub>2</sub> activation: Role of interfacial sites in high activity," *Frontiers in Materials*, vol. 6, pp. 127, 2019.
- [24] A. Ramirez *et al.*, "Multifunctional catalyst combination for the direct conversion of CO<sub>2</sub> to propane," *Jacs Au*, vol. 1, no. 10, pp. 1719-1732, 2021.
- [25] Y. Wang *et al.*, "Direct conversion of CO<sub>2</sub> to aromatics with high yield via a modified Fischer–Tropsch synthesis pathway," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 269, pp. 118792, 2020.
- [26] J. Wei *et al.*, "Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel," *Nature communications*, vol. 8, no. 1, pp. 15174, 2017.
- [27] S. Geng, F. Jiang, Y. Xu, and X. Liu, "Iron-based Fischer–Tropsch synthesis for the efficient conversion of carbon dioxide into Isoparaffins," *ChemCatChem*, vol. 8, no. 7, pp. 1303-1307, 2016.
- [28] I. Hussain *et al.*, "A viable system for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) methanation over fibrous silica ZSM-5 for substitute natural gas (SNG)," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 808, no. 1: IOP Publishing, pp. 012037, 2020.
- [29] S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, and E. Iglesia, "Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts," *Catalysis Letters*, vol. 77, pp. 197-205, 2001.
- [30] W. Gao *et al.*, "Selective conversion of CO<sub>2</sub> into para-xylene over a ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZSM-5 catalyst," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 24, pp. 6541-6545, 2020.
- [31] X. Cui *et al.*, "Selective production of aromatics directly from carbon dioxide hydrogenation," *ACS Catalysis*, vol. 9, no. 5, pp. 3866-3876, 2019.
- [32] J. Wei *et al.*, "Precisely regulating Brønsted acid sites to promote the synthesis of light aromatics via CO<sub>2</sub> hydrogenation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 283, pp. 119648, 2021.
- [33] L. Frusteri, G. Bonura, C. Cannilla, S. Todaro, G. Giordano, M. Migliori, and F. Frusteri, "Promoting direct CO<sub>2</sub> conversion to DME over zeolite-based hybrid catalysts," *Petroleum Chemistry*, vol. 60, pp. 508-515, 2020.