



Journal of Applied Research in Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Investigating the structural and catalytic role of CeO₂ and ZrO₂ in improving the performance of MOF-based catalysts in CO₂ hydrogenation to Methanol

Mahdi Pourmand, Ali Haghtalab*

Faculty of Chemical Engineering, Department of Process, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

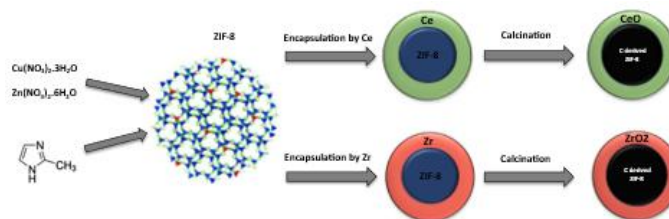
ARTICLE INFO

Received 2025-08-04
 Revised 2025-09-05
 Accepted 2025-09-06
 Available online 2026-05-30
 ISSN: 2588-5316
 Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

CO₂ hydrogenation
 multi-component catalyst
 CeO₂
 MOF structure
 ZrO₂

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: Multi-component catalysts based on metal-organic frameworks (ZIF-8), combined with various additives such as cerium oxide (CeO₂) and zirconium oxide (ZrO₂), have been developed separately to investigate the role that metal oxides, in combination with metal-organic frameworks, play in the conversion of CO₂ to Methanol. The study seeks to explore how these metal oxides interact with ZIF-8 and contribute to improving the catalytic performance for the efficient conversion of CO₂ into Methanol, which is an important process for reducing CO₂ emissions and producing renewable fuels.

Research approach: The structural, physical, and chemical properties of the synthesized catalysts were meticulously analyzed using a variety of advanced techniques. These included XRD, FT-IR, BET, SEM, TGA, TPR, and H₂/CO₂ TPD. Unlike earlier studies focusing on a single oxide, this work highlights the comparative effect of two key oxides within the same catalytic framework using advanced characterization techniques. Cerium oxide (CeO₂) plays a pivotal role in the catalytic system by creating strong basic sites, which are essential for activating CO₂. It also facilitates the formation of different oxidation states (Ce³⁺ and Ce⁴⁺), which enhance the reducibility of the catalyst and increase its specific surface area. Meanwhile, zirconium oxide (ZrO₂) significantly improves the dispersion of active sites within the catalyst structure, which leads to an increase in the number of active sites available for the CO₂ hydrogenation process. Moreover, a controlled thermal treatment was applied to refine the formation and distribution of these active sites, resulting in an overall enhancement in catalytic performance.

Main results: The presence of cerium oxide improves the conversion of CO₂ to Methanol by introducing more abundant and active basic sites, which facilitate the reaction. On the other hand, zirconium oxide improves the dispersion of active sites across the catalyst surface, leading to a significant increase in Methanol selectivity. These two metal oxides, when used in combination, play complementary roles in improving both the efficiency and selectivity of ZIF-8-based catalysts in the hydrogenation of CO₂ to Methanol. The synergistic effect of these oxides makes the catalyst more effective, allowing for a more efficient CO₂ conversion process.

* Corresponding author: haghtala@modares.ac.ir – ORCID: 0000-0001-7502-1883



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی- پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

بررسی نقش ساختاری و کاتالیزوری CeO_2 و ZrO_2 در بهبود عملکرد کاتالیزورهای مبتنی بر چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) در فرایند هیدروژن‌دار کردن CO_2 به متانول

مهدی پورمند، علی حق‌طلب*

گروه طراحی فرایند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: کاتالیزورهای چندجزئی مبتنی بر چارچوب‌های فلزی-آلی ZIF-8 با افزودنی‌های مختلف مانند اکسیدسیریم (CeO_2) و اکسیدزیرکونیوم (ZrO_2) به صورت متمایز توسعه داده شده‌اند تا نقش اکسیدهای فلزی در ترکیب با چارچوب‌های فلزی-آلی در تبدیل CO_2 به متانول مورد بررسی قرار گیرد. هدف از این تحقیق بررسی نحوه تعامل این اکسیدهای فلزی با ZIF-8 و تأثیر آن‌ها در بهبود عملکرد کاتالیزوری برای تبدیل کارآمد CO_2 به متانول است، که این فرایند به‌ویژه در کاهش گازهای گلخانه‌ای CO_2 و تولید سوخت‌های تجدیدپذیر از اهمیت بالایی برخوردار است.

روش تحقیق: ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی و شیمیایی کاتالیزورهای سنتز شده با استفاده از مجموعه‌ای از فنون پیشرفته مانند TGA، SEM، BET، FT-IR، XRD، و H_2/CO_2 TPD و TPR به دقت مورد تحلیل قرار گرفت. برخلاف بسیاری از مطالعات پیشین که بر تأثیر یک نوع اکسید تمرکز داشتند، این کار تأثیر مقایسه‌ای دو اکسید کلیدی را در نمونه‌های متمایز و پایه کاتالیزوری یکسان با توجه به فنون پیشرفته یاد شده آشکار کرده است. اکسیدسیریم (CeO_2) نقش کلیدی در سامانه کاتالیزوری ایفا می‌کند، زیرا مکان‌های بازی قوی ایجاد می‌کند که برای فعال‌سازی CO_2 ضروری هستند. همچنین، اکسیدسیریم به تشکیل حالات اکسایش مختلف (Ce^{3+} و Ce^{4+}) کمک می‌کند که باعث افزایش قابلیت کاهش کاتالیزور و افزایش سطح ویژه آن می‌شود. در همین حال، اکسیدزیرکونیوم (ZrO_2) به‌طور قابل‌توجهی پراکندگی مکان‌های فعال در ساختار کاتالیزور را بهبود می‌بخشد، که منجر به افزایش تعداد مکان‌های فعال در دسترس برای فرایند هیدروژن‌دار کردن CO_2 می‌شود. علاوه بر این، عملیات حرارتی کنترل شده برای بهبود تشکیل و توزیع این مکان‌های فعال اعمال شد که در نهایت منجر به بهبود عملکرد کاتالیزوری کلی شد.

نتایج اصلی: حضور اکسیدسیریم با ایجاد مکان‌های بازی فعال‌تر و فراوان‌تر باعث بهبود تبدیل CO_2 به متانول می‌شود. از طرف دیگر، اکسیدزیرکونیوم با بهبود پراکندگی مکان‌های فعال در سطح کاتالیزور، باعث افزایش گزینش‌پذیری متانول می‌شود. این دو اکسید فلزی نقش مکملی در بهبود کارایی و گزینش‌پذیری کاتالیزورهای مبتنی بر ZIF-8 در هیدروژن‌دار کردن CO_2 به متانول دارند. اثر هم‌افزایی این اکسیدها باعث می‌شود که کاتالیزور مؤثرتر عمل کند و فرایند تبدیل CO_2 به‌طور کارآمدتری انجام شود.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۱۳
بازنگری: ۱۴۰۴/۰۶/۱۴
پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۵
دسترس آنلاین: ۱۴۰۵/۰۳/۰۹
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

کلیدواژه‌ها

هیدروژن‌دار کردن CO_2
کاتالیزور چندجزئی
 CeO_2
ساختار MOF
 ZrO_2

* نویسنده مسئول: haghtala@modares.ac.ir – ORCID: 0000-0001-7502-1883

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

افزایش بیش از حد گازهای گلخانه‌ای، به‌ویژه دی‌اکسیدکربن، در جو زمین موجب تشدید چشمگیر آثار مخرب زیست‌محیطی می‌شود. مصرف بی‌رویه سوخت‌های فسیلی باعث افزایش مداوم غلظت CO_2 در اتمسفر شده، پیامدهایی جدی و گاه غیرقابل بازگشت برای اقلیم زمین به دنبال دارد. از این‌رو، کاهش انتشار این گازها به ضرورتی اساسی برای مقابله با تغییرات اقلیمی تبدیل شده است [۱، ۲]. با توجه به قابلیت CO_2 به عنوان منبعی برای تولید مواد شیمیایی مختلف از جمله متانول، ترکیبات C1، اولفین‌ها و بنزین، دی‌اکسیدکربن به عنوان یکی از بلوک‌های اصلی یک کربنه برای سنتز ترکیبات ارزشمند شناخته می‌شود. این رویکرد مسیری امیدوارکننده برای تبدیل یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای به محصولات مفید و کاربردی ارائه می‌دهد [۳-۵]. روش‌های اصلی تبدیل CO_2 با استفاده از کاتالیزورها به دو نوع تقسیم می‌شوند: روش‌های گرماکاتالیزوری که به دما و فشارهای بالا در داخل راکتور نیاز دارند و روش‌های الکتروکاتالیزوری که معمولاً در دما و فشارهای معمولی عمل می‌کنند. در صنعت متانول، از مخلوط گازی به نام گاز سنتز، که از اصلاح بخار متان و اضافه کردن CO_2 به دست می‌آید، همراه با کاتالیزور $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ استفاده می‌شود. کاتالیزورها در پیشبرد بسیاری از این تلاش‌های تحقیقاتی نقش بسیار مهمی ایفا می‌کنند [۵، ۶]. بنابراین، برای بهبود بهره‌وری در این فرایند، تمرکز بر طراحی و استفاده از کاتالیزورهایی با ساختارها و ویژگی‌های خاص است که به‌طور بهینه برای تبدیل CO_2 به متانول به‌طور کارآمد مناسب باشند.

مواد نوینی تحت عنوان چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) با ساختار بلوری و ریزحفره، به دلیل سطح ویژه بسیار بالا و شبکه متخلخل، توانایی قابل توجهی در پراکندگی یکنواخت فلزات فعال دارند، این ویژگی‌ها سبب می‌شود منافذ ریز MOFها نقش مؤثری در تنظیم حرکت واکنش‌دهنده‌ها ایفا کرده، ضمن حفظ پایداری کاتالیزور، فعالیت و انتخاب‌پذیری آن را در واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن افزایش دهند. در نتیجه، MOFها بسترهای بسیار کارآمدی برای هیدروژن‌دار کردن انتخابی CO_2 و تبدیل آن به محصولات ارزشمندی همچون متانول محسوب می‌شوند و می‌توانند به عنوان نسل جدیدی از مواد کاتالیزوری پایدار و مؤثر مطرح شوند. [۷-۱۰]. ZIF-8، یکی از انواع MOF، ویژگی‌های منحصربه‌فردی دارد که آن را برای استفاده به عنوان کاتالیزور در کاربردهای مختلف مناسب می‌سازد. ساختار آن شباهت زیادی به زئولیت‌ها دارد، از یون‌های Zn^{2+} و ۲-متیل ایمیدازول تشکیل شده است و این ویژگی‌ها به ایجاد منافذ قابل تنظیم و پایداری بالای آن کمک می‌کنند [۱۱، ۱۲]. با این حال، استفاده از ZIF-8 به عنوان کاتالیزور در واکنش‌هایی که تحت فشار و دمای بالا رخ می‌دهند، با چالش‌هایی همراه است. ساختار آن ممکن است دچار تخریب شود که باعث کاهش سطح ویژه و کاهش تعداد مکان‌های فعال مورد نیاز برای کاتالیز می‌شود [۱۳]. علاوه بر این، هنگامی که در معرض فشار و دمای بالا قرار می‌گیرد، مراکز فلزی در چارچوب ممکن است دچار بی‌نظمی یا تخریب شوند. این امر می‌تواند به‌طور قابل توجهی کارایی کاتالیزور را کاهش دهد [۱۴]. بنابراین، انتخاب صحیح مواد پایه و اصلاح آن‌ها می‌تواند نقش مهمی در جلوگیری از کاهش فعالیت کاتالیزورهای مبتنی بر ZIF-8 در شرایط دما و فشار بالا ایفا کند [۱۵].

استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان پایه‌های کاتالیزوری در فرایندهای کاتالیز بسیار حائز اهمیت است، زیرا این اکسیدها طیف وسیعی از واکنش‌های سطحی را فراهم می‌کنند، مکان‌های فعال برای واکنش‌های مرتبط با اکسیژن ایجاد می‌کنند و در فرایندهای اکسایش-کاهش انتخابی نقشی کلیدی ایفا می‌کنند. علاوه بر این، حامل‌های اکسیدی بافت کاتالیزور و میزان در دسترس بودن آن‌ها، همچنین، ویژگی‌های جذب و عملکرد کاتالیزوری سامانه Cu-ZnO را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۶، ۱۷]. پایه‌ها نقش عمده‌ای در کارایی و گزینش‌پذیری کاتالیزورهای مبتنی بر مس دارند که برای تبدیل CO_2 به متانول از طریق هیدروژن‌دار کردن استفاده می‌شوند [۱۸]. پایه‌هایی مانند TiO_2 ، ZrO_2 ، CeO_2 و غیره می‌توانند تبدیل CO_2 را بهبود بخشند و گزینش‌پذیری فرایند را افزایش دهند [۱، ۱۸]. کاتالیزورهای Cu/CeO_2 به دلیل تولید واسطه‌های کربنات اولیه مرتبط با جایگاه‌های اکسیژن، گزینش‌پذیری بالاتری برای متانول نشان می‌دهند. همچنین، در سطح مشترک بین مس و اکسیدسیریم فعالیت و تمایل قابل توجهی برای تبدیل CO_2 به متانول از خود نشان داده، با افزایش خاصیت بازی خود، جذب CO_2 را بهبود می‌بخشد، به علاوه حفره‌های اکسیژنی ایجادشده در ساختار CeO_2 به واسطه چرخه کاهش‌پذیری $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ، مراکز فعال مؤثری برای جذب و فعال‌سازی CO_2 فراهم می‌آورند و با تسهیل انتقال بار، مسیر واکنش هیدروژن‌دار کردن را به سمت تولید متانول هدایت می‌کنند [۱۹-۲۱]. علاوه بر این، اثر هم‌افزایی بین اجزای Cu/ZnO/ZrO_2 بر اساس تحلیل TPD توسط هوانگ و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است که نشان می‌دهد تعامل بین عناصر مختلف در سامانه CZZ ویژگی‌های جذب H_2 و CO_2 را بهبود می‌بخشد و همچنین پراکندگی فازهای فلزی و اکسیدی روی کاتالیزورها را تحت تأثیر قرار می‌دهد و شرایط برای ایجاد گونه‌های Cu^+ پایدار فراهم می‌کند که این امر به حضور ZrO_2 مرتبط است. به‌طور مشابه، تعامل بین Cu و ZrO_2 ، همراه با ویژگی‌های سطحی که بر سنتز متانول تأثیر می‌گذارد، نقش مهمی ایفا می‌کند [22-24].

اگرچه کاتالیزورهای مبتنی بر MOF به‌طور گسترده برای هیدروژن‌دار کردن CO_2 مطالعه شده‌اند، اما پژوهش‌ها اکثراً بر تأثیر یک نوع اکسید در این ساختارها متمرکز بوده‌اند. با این حال، نقش‌های متمایز و مقایسه‌ای CeO_2 و ZrO_2 برای اصلاح خواص ZIF-8 هنوز به‌طور کامل روشن نشده است. پژوهش حاضر ضمن بررسی این موضوع، هر یک از این اکسیدها را در چارچوب کاتالیزوری یکسان بررسی کرده، در پی روشن‌سازی سهم ساختاری و کاتالیزوری آن‌ها در سنتز متانول است. در این مطالعه، ساختارهایی مبتنی بر چارچوب‌های فلزی-آلی MOFs سنتز شدند. برای بهینه‌سازی این ساختارها به منظور بهبود تبدیل دی‌اکسیدکربن به متانول، نمک‌های فلزی مانند سیریم و زیرکونیوم به کار گرفته شدند. سپس مواد حاصل تحت عملیات حرارتی معینی قرار گرفتند تا پایداری و عملکرد کاتالیزوری آن‌ها بهبود یابد. در انتها، فعالیت آن‌ها در راکتور مقیاس آزمایشگاهی مورد آزمایش قرار گرفت. این تحقیق نه تنها ویژگی‌های هر ساختار را بررسی می‌کند، بلکه عملکرد کاتالیزوری آن‌ها در تولید متانول را نیز ارزیابی می‌کند.

به‌طور عمده به ساختار کربنی متخلخلی تبدیل می‌شود که این تغییر ساختاری می‌تواند به بهبود عملکرد کاتالیزوری و افزایش سطح فعال کاتالیزور کمک کند.

۲-۴ روش‌های مشخصه‌یابی

برای درک بهتر ساختار کاتالیزور، از چندین روش تحلیلی استفاده شد که شامل پراش پرتو ایکس (XRD) می‌شود. الگوهای پراش با استفاده از دستگاه فیلیپس X'Pert MPD و تابش مونوکروماتیک $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.179026$ نانومتر) ثبت شدند. برای برآورد اندازه ذرات بلوری، از معادله شرر (معادله ۱) استفاده شد، جایی که λ طول موج پرتو ایکس، β عرض کامل قله در نیمه حداکثر (FWHM) و K ضریب شکل است که معمولاً برابر با ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود.

$$D = \frac{0.179K}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

طیف‌سنجی FTIR با استفاده از دستگاه Nicolet IR 100 در بازه 400-4000 cm^{-1} ثبت شد. مساحت سطح BET و حجم منافذ نمونه‌ها با استفاده از جذب-واجذب نیتروژن در دستگاه Micromeritics Tristar 3020 پس از فرایند گاززدایی روی نمونه اندازه‌گیری شد [۲۶]. دستگاه TESCANA MIRA3 ترکیب عنصری کاتالیزور را با استفاده از FE-SEM/EDS ترسیم می‌کند. رفتار حرارتی کاتالیزور با استفاده از روش‌های گرمایش‌سنجی تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت آرگون تحلیل شد. برای ارزیابی ویژگی‌های سطحی و واکنش‌پذیری، آزمایش‌های TPD، TPR و $(\text{CO}_2 \text{ و } \text{H}_2)$ و تیتراژی اکسیژن با استفاده از سامانه CHEMBET-3000 انجام شد. نمونه‌ها برای پیش آماده‌سازی در معرض H_2/He ، گازهای واکنشی، در طول حرارت‌دهی برنامه‌ریزی شده برای ارزیابی رفتار گاززدایی و اکسایش مورد بررسی قرار گرفتند. داده‌های این آزمایش‌ها برای محاسبه درجه کاهش و کارایی پراکندگی استفاده شده‌است [۲۷، ۲۸].

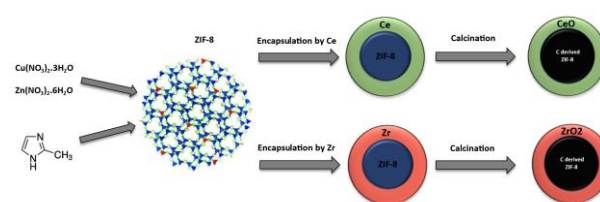
۲-۵ روش بررسی بازده کاتالیزوری

عملکرد کاتالیزوری در هیدروژن‌دار کردن CO_2 با استفاده از رآکتور کوچک عمودی ثابت بستر (با قطر داخلی ۱۰ میلی‌متر) ارزیابی شد. هر کاتالیزور (۰/۳ گرم) با کریبیدسیلیکون مخلوط شد تا توزیع یکنواخت حرارت حاصل شود. رآکتور از دمای اتاق تا ۴۷۵ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱ درجه سانتی‌گراد در دقیقه گرم شد و به مدت ۱۲ ساعت تحت جریان هیدروژن برای فعال‌سازی کاتالیزور نگه داشته شد. پس از خنک‌شدن و رسیدن به شرایط پایدار، آزمایش‌های هیدروژن‌دار کردن CO_2 انجام شد. جریان گاز و فشار توسط رصدکننده‌های جریان جرمی دیجیتال و تنظیم‌کننده‌های فشار تنظیم شدند، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است. سامانه شامل رآکتور ثابت بستر، به‌اضافه تنظیم‌کننده‌های جریان جرمی (MFC) و دماست. واکنش‌ها در دمای ۵۲۳ کلوین با نسبت H_2/CO_2 برابر با ۳:۱، GHSV برابر با 4000 h^{-1} و فشارهای ۲۵، ۲۷، ۳۰ بار انجام شد. محاسبات بر اساس روابط ۲ تا ۴ انجام شده است.

۲ بخش تجربی

۲-۱ روش سنتز کاتالیزور

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده‌است، کاتالیزور از طریق مجموعه‌ای از مراحل دقیقاً طراحی شده تهیه می‌شود. این فرایند با سنتز ماده‌ای به نام ZIF-8 آغاز می‌شود که با استفاده از Zn(2MeIm) ساخته می‌شود، که در آن MeIm مخفف ۲-متیل‌ایمیدازولات است. از همان ابتدا، هدف ایجاد محل‌های فعال است که شامل هر دو فلز روی (Zinc) و مس می‌شود. برای دستیابی به این هدف، نمک‌های هر دو فلز به‌طور هم‌زمان به محلول ۲-متیل‌ایمیدازولات افزوده می‌شوند و روشی مشابه با کار احمد و همکاران، دنبال می‌شود [۲۵]. در مرحله بعد، ساختار سنتزی ZIF-8 با نسبت‌های مختلفی از Ce و Zr پوشش داده می‌شود. پس از آن، برای دستیابی به بهترین ویژگی‌های کاتالیزور، نیاز به انجام عملیات حرارتی معین است.



شکل ۱ طرح‌واره مراحل سنتز کاتالیزورهای CNC و ZNC

Figure 1 Schematic procedure of catalyst synthesis steps for CNC and ZNC samples

۲-۲ سنتز ZIF-8

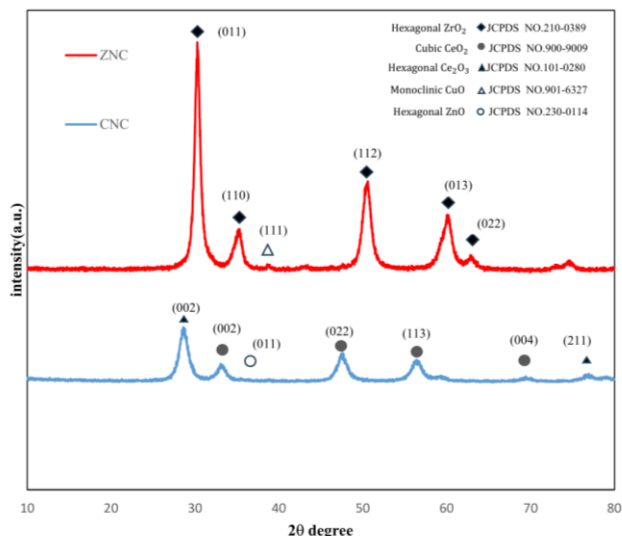
برای سنتز، ۱ گرم $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و ۱/۲ گرم $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۳۰ میلی‌لیتر متانول (محلول ۱) حل شده، به مدت ۱ ساعت هم‌زده شدند. به‌طور موازی، ۵ گرم ۲-متیل‌ایمیدازول و ۰/۳ گرم CTAB در ۳۰ میلی‌لیتر متانول دیگر (محلول ۲) حل شده، تا زمانی که کاملاً حل شوند هم‌زده شدند. سپس محلول ۱ به‌طور تدریجی به محلول ۲ اضافه شد و به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زدن مداوم در دمای اتاق قرار گرفت. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت به‌طور بدون حرکت و ساکن رها شد تا فرایند بلورینه‌شدن تسهیل شود. در نهایت، نمونه سه بار با متانول شسته و ماده به‌دست‌آمده در آون خلأ با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۳ سنتز CNC و ZNC

در این مرحله، ۲ گرم ZIF-8 در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول و به‌طور جداگانه، ۴ گرم $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول دیگر حل شد. سپس دو محلول با دقت مخلوط شده، به مدت ۶ ساعت هم‌زده شدند. پس از آن، مخلوط در گرم‌خانه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. ماده حاصل به نام CNC شناخته می‌شود. طبق فرایند یادشده برای سنتز CNC، در سنتز نمونه ZNC، از ۴ گرم $\text{ZrO(NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ استفاده شده، همان فرایند اجرا و نمونه ZNC سنتز می‌شود.

محصولات سنتزی در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت تحت جریان هوای آزاد کلسینه می‌شوند. این فرایند کلسینه‌شدن باعث می‌شود که ساختار کاتالیزور استحکام بیشتری پیدا کند و ویژگی‌های سطحی آن بهبود یابد. همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، ZIF-8 موجود در هسته کاتالیزور

اکسیدزیرکونیوم محصور شده‌اند. این یافته همچنین در مرجع معتبر تأیید شده‌است [۳۳]. علاوه بر این، اندازه‌های میانگین بلوری اکسیدهای فلزی سنتزی در جدول ۳ آورده شده‌است.



شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) برای کاتالیزورهای ZNC و CNC شامل قله‌های فازهای بلوری CeO_2 ، CeO و ZrO_2

Figure 3 XRD patterns of CNC and ZNC catalysts, showing characteristic peaks of crystalline phases of CeO_2 , CeO and ZrO_2

در شکل ۴، طیف‌های FT-IR در بازه $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ پیوندهای جذب مربوط به شناسایی پیوندهای موجود در نمونه‌های سنتز شده پس از کلسینه‌شدن را نمایش می‌دهند. پیوند نزدیک به 515 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات O-Ce-O است که با منابع علمی موجود تطابق دارد [۳۴]. علاوه بر این، پیوند جذب در $468/82\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات Zr-O در ترکیب سطحی ZrO_2 است [۳۵]. همچنین، پیوند واقع در $622/54\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی Cu-O مربوط است و جذب در $468/82\text{ cm}^{-1}$ نیز به ارتعاش کششی Zn-O مربوط می‌شود [۳۶، ۳۷]. تمامی این یافته‌ها با نتایج تحلیل XRD به خوبی تطابق دارند.

آزمون FT-IR همچنین در شناسایی پیوندهای آلی موجود در کاتالیزورها کارگشا است، از این رو قله‌ی بلند در $1112/83\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C=O در گروه COOH است که این گروه عاملی می‌تواند با واکنش‌دهنده‌ها تعامل کرده، مکان‌های فعال بیشتری برای جذب CO_2 یا سایر واکنش‌دهنده‌ها فراهم کند [۳۸]. همچنین قله موجود در 2890 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H در گروه‌های آلکان و قله حوالی 3400 cm^{-1} به پیوند C-N نسبت داده می‌شود که مربوط به ساختار MOF موجود در کاتالیزور است [۳۷، ۳۹]. همچنین، قله در $1525/24\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-N همراه با خم شدن N-H در آمید II است [۴۰].

طیف‌های FTIR با تأیید حضور لیگندهای آلی در کاتالیزورهای سنتز شده حضور MOF در ساختار را به نوعی به اثبات می‌رسانند، در حالی که ارتعاشات Ce-O و Zr-O نیز بیانگر وارد شدن اکسیدهای فلزی به ساختار هستند.

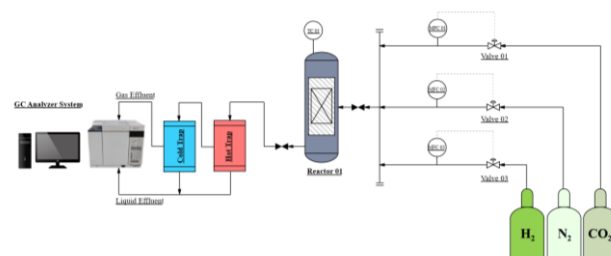
تحلیل SEM/EDS برای بررسی آزمون عنصری سطحی کاتالیزورهای سنتز شده استفاده شده‌است. در این تحلیل، به‌ویژه به حضور پوشش کربنی و نحوه حفظ مؤثر آن از طریق فرایندهای کلسینه کنترل شده توجه شده که

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}}}{C_{\text{CO}_2 \text{ in}}} \quad (2)$$

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{OH}}}{C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}}} \quad (3)$$

$$\text{Space - Time yield of Methanol} = \frac{Y_{\text{CH}_3\text{OH}} * C_{\text{CO}_2}}{W_{\text{Cat}} * t} \quad (4)$$

در اینجا، W نشان‌دهنده وزن کاتالیزور (کیلوگرم) و t زمان (ساعت) است. این مواد به دلیل داشتن هر دو بار مثبت و منفی، می‌توانند به‌طور مؤثری در محیط‌های مختلف عمل کنند. این ویژگی باعث می‌شود که مواد فعال سطحی زوئتریون پلیمری در کاربردهایی که نیاز به تنظیم رفتار سطحی در شرایط مختلف محیطی دارند، بسیار مفید باشند. به‌عنوان مثال، این مواد می‌توانند در فرایندهای ازدیاد برداشت نفت بسیار مؤثر باشند؛ زیرا قادرند کشش سطحی را کاهش داده، رفتار سطحی را در شرایط مختلف pH تنظیم کنند. یکی از مزایای استفاده از ماده فعال سطحی زوئتریون پلیمری این است که آن‌ها به سطح سنگ‌ها نمی‌چسبند. این ویژگی باعث می‌شود که مقدار کمتری از مواد فعال سطحی در حین فرایند از دست برود و کارایی کلی فرایند افزایش یابد. به‌علاوه، این مواد می‌توانند با سایر افزودنی‌ها مانند پلیمرها و قلیاها ترکیب شوند تا عملکرد بهتری در فرایند EOR داشته باشند [۲۸].



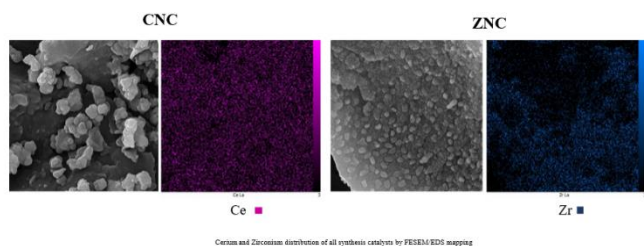
شکل ۲ طرح‌واره سامانه رآکتور بستر ثابت برای هیدروژن‌دار کردن CO_2 به متانول
Figure 2 Schematic diagram of the fixed-bed reactor setup used for CO_2 hydrogenation to Methanol

۳ نتایج و بحث

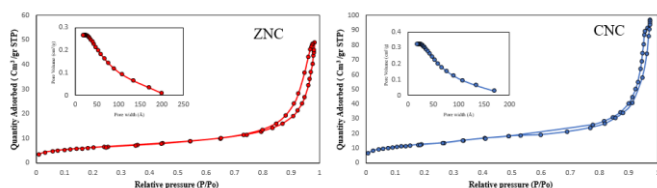
۳-۱ مشخصه‌یابی

برای دستیابی به ویژگی‌های کاتالیزور، نیاز است که از فنون تحلیلی مختلف برای شناسایی استفاده شود. یکی از آن‌ها آزمون XRD است که هدف اصلی این تحلیل، ساختارشناسی نمونه سنتزی با استفاده از اشعه X است. در تحلیل‌های XRD موجود در شکل ۳، شناسایی (ZrO_2 ، Ce_2O_3 ، CeO) با قله‌های بلند از طریق استاندارد کارت مشخص و بر اساس تحقیقات قبلی انجام شده‌است [۲۹، ۳۰]. علاوه بر این، دیگر اجزای بلوری که شامل فازهای (CuO-ZnO) می‌شوند، قله‌های پراش مشخصی از خود نشان می‌دهند که مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱) و (۰۱۱) در $2\theta = 38.7^\circ$ و $2\theta = 36.44^\circ$ هستند. این قله‌های مشاهده شده شدت نسبتاً کمی دارند که با داده‌های مرجع گزارش شده در منابع علمی هم‌خوانی دارد [۳۱، ۳۲]. قله‌های مربوط به ترکیبات CuO-ZnO ، به دلیل ضعف شدت آن‌ها، نشان‌دهنده این است که این ترکیبات در ساختار کاتالیزورهای سنتز شده توسط اکسیدسیریم و

با حلقه‌های پسماندی H_3 قابل توجه که در بازه فشار نسبی ۰/۵-۱ ظاهر شدند. این مشاهدات نشانگر وجود ساختارهای میان حفره در کاتالیزورهای مذکور است [۴۲].



شکل ۵ تصاویر FE-SEM و نقشه‌برداری از نمونه‌های کاتالیزور CNC و ZNC
Figure 5 FE-SEM images and mapping of CNC and ZNC catalyst samples



شکل ۶ هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن (N_2) و جذب BJH برای بررسی حجم منافذ
Figure 6 N_2 adsorption and desorption isotherm and BJH adsorption to investigate pore volume

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، تأثیر قابل توجه اکسیدسیریم در افزایش سطح ویژه کاتالیزور به‌وضوح دیده می‌شود. این یافته نشان‌دهنده عملکرد ویژه و منحصربه‌فرد اکسیدسیریم در مقایسه با حالتی است که از اکسیدزیرکونیوم به‌عنوان پایه استفاده شده‌است. به‌عبارت‌دیگر، حضور اکسیدسیریم به‌طور چشمگیری موجب بهبود ویژگی‌های سطحی کاتالیزور می‌شود. به‌علاوه، این بهبود عملکرد می‌تواند به پراکندگی دقیق‌تر و یکنواخت‌تر مکان‌های فعال مس بر روی پایه اکسیدسیریم نسبت داده شود [۲۰].

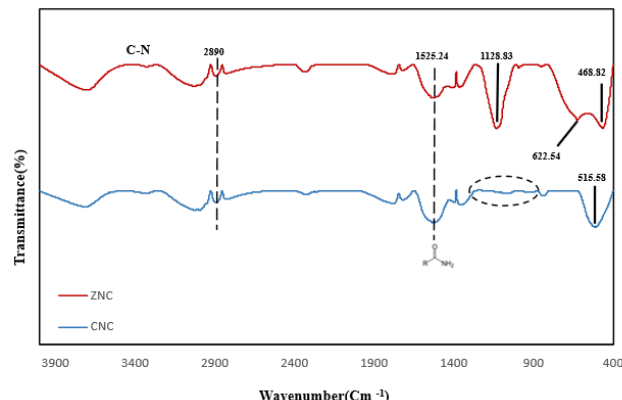
جدول ۲ سطح ویژه BET، حجم منافذ و قطر منافذ در کاتالیزورهای CNC و ZNC با تأکید بر اثر اصلاح توسط ZrO_2 و CeO_2

Table 2 BET surface area, pore volume, and pore diameter of CNC and ZNC catalysts, highlighting the effect of CeO_2 and ZrO_2 modification

Catalyst Sample	$S_{BET}(m^2gr^{-1})$	$V_p(cm^3gr^{-1})$	$P_d (nm)$
ZNC	135	0.198	5.88
CNC	176	0.232	5.27

بر اساس تحلیل گرمایزن‌سنجی که در شکل ۷ نمایش داده شده‌است، بیشترین کاهش وزن کاتالیزور پس از فرایند کلسینه‌شدن به کاتالیزور ZNC نسبت داده می‌شود، در حالی که کم‌ترین کاهش وزن مربوط به کاتالیزور CNC تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است. این نتایج نشان‌دهنده تأثیر قوی و موفقیت‌آمیز پوشش‌های اکسید فلزی CeO_2 و ZrO_2 در کاتالیزورهای سنتز شده‌است. وجود این پوشش‌های فلزی، به‌ویژه در مقایسه با زمانی که

این موضوع تأثیر زیادی در بهبود پایداری و عملکرد کاتالیزوری مواد دارد [۴۱]. نتایج به‌دست‌آمده از تحلیل‌های XRD، FT-IR، و با نقشه‌برداری جامع از نمونه‌ها تأیید شد. مقایسه‌های دقیق درصد وزنی میان نمونه‌های مختلف نیز در جدول ۱ ارائه شده‌است که طرح کلی از تغییرات ترکیبی را فراهم می‌آورد.



شکل ۴ طیف FTIR کاتالیزورهای سنتز شده CNC و ZNC همراه با شناسایی ساختار MOF و گروه‌های عاملی اکسید فلزی

Figure 4 FTIR spectra of synthesized CNC and ZNC catalysts, showing MOF structure and metal-oxide functional groups

جدول ۱ عناصر تشکیل‌دهنده و درصد وزنی آن‌ها در نمونه‌های مختلف کاتالیزور

Table 1 Constituent elements and their weight percentages in different catalyst samples

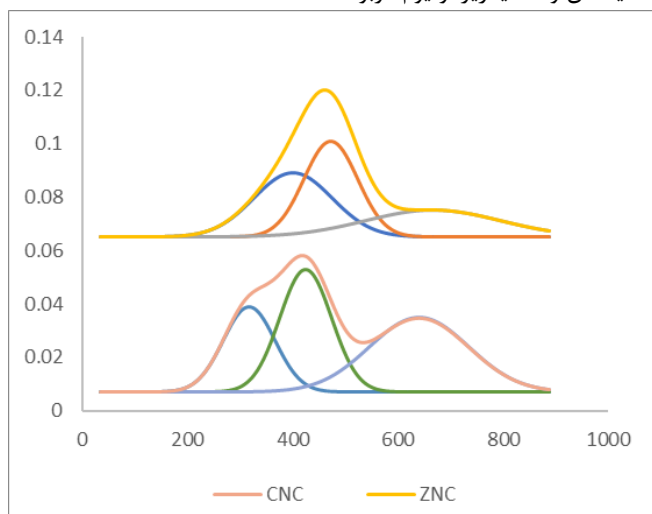
Elemental Content FE-SEM/EDS Wt. %							
Catalyst Sample	Cu	Zn	C	N	O	Ce	Zr
ZNC	39.13	19.15	7.29	1.61	24.71	-	8.11
CNC	38.94	19.33	7.06	1.99	25.11	7.57	-

تصاویر SEM مورفولوژی و توزیع ذرات کاتالیزورها را نشان می‌دهند که نمونه CNC ذرات کوچک‌تر و نامنظم‌تری دارد که می‌تواند تعداد محل‌های فعال در دسترس را افزایش داده، تبدیل CO_2 را بهبود بخشد. در مقابل، نمونه ZNC مورفولوژی یکنواخت‌تری نشان داده که پراکندگی و پایداری بهتر محل‌های فعال مس را فراهم کرده، در نتیجه می‌تواند گزینش‌پذیری متانول را افزایش دهد.

از آزمون SEM برای بررسی ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی ساختاری کاتالیزورهای سنتز شده، با توجه ویژه به حفظ مؤثر پوشش کربن از طریق فرایندهای کلسینه‌شدن کنترل‌شده استفاده شد. نتایج FESEM (شکل ۵) تفاوت‌های قابل توجهی را در توزیع ساختاری و عنصری کاتالیزورهای CNC و ZNC برجسته کرد.

هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن N_2 و توزیع اندازه منافذ تمامی نمونه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده و خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیزورها نیز در جدول ۲ ارائه شده‌است. هر دو نمونه هم‌دمای جذب نوع IV را نشان دادند،

نزدیکی اکسیدسیریم نسبت داده شود. در مقابل، دمای بالاتری که در مراحل کاهش در نمونه ZNC مشاهده می‌شود، احتمالاً به تعامل قوی بین اکسیدمس و اکسیدزیرکونیوم مربوط است [۲۸، ۴۴، ۴۶].



شکل ۸ الگوی H₂-TPR نمونه‌های کاتالیزور CNC و ZNC با تأکید بر رفتار کاهش‌پذیری آن‌ها

Figure 8 H₂-TPR profiles of CNC and ZNC catalyst samples, highlighting their reducibility behavior

همان‌طور که وانگ و همکاران اشاره کرده‌اند، جذب H₂ و CO₂ روی کاتالیزور گامی حیاتی در تبدیل CO₂ به متانول است [۴۷]. برای ارزیابی دقیق درجه کاهش محل‌های فعال مس و پراکندگی آن‌ها و همچنین مقایسه اندازه ذرات با مقادیر به‌دست‌آمده از تحلیل XRD، از فن پیشرفته H₂-TPD/اکسایش مجدد (تیتره کردن O₂) استفاده شد. این روش امکان تأیید حضور گونه‌های Cu⁰ کاهش‌یافته توسط هیدروژن را فراهم می‌آورد. طبق داده‌های موجود در جدول ۳، بالاترین پراکندگی با تفاوت جزئی، مربوط به نمونه ZNC است که مقدار آن ۱۲/۴۶٪ است و این نتایج با گزارش‌های موجود در منابع علمی هم‌خوانی کامل دارد. این یافته‌ها نشان‌دهنده تأثیر مثبت این ترکیب کاتالیزوری در بهبود پراکندگی و فعالیت مکان‌های مس هستند و به‌طور قابل توجهی عملکرد کاتالیزور را در فرایندهای تبدیل CO₂ به متانول بهینه می‌کنند [۴۷].

جدول ۳ بررسی قطر میانگین نمونه‌های سنتز شده، درجه کاهش‌پذیری (DOR%)

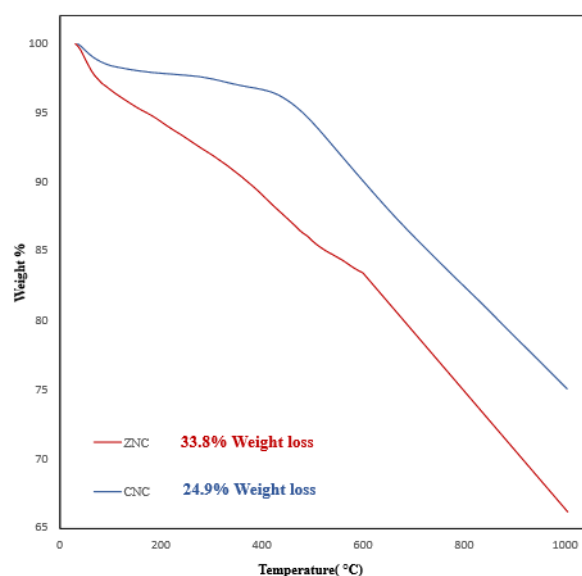
و پراکندگی مکان‌های فعال با استفاده از تحلیل H₂-TPD/تیتره کردن O₂

Table 3 Investigation of the average diameter of the synthesized samples, degree of reducibility (DOR%), and dispersion of active sites using H₂-TPD/O₂ titration analysis

Catalyst Sample	D ^a (nm)	D ^b (nm)	DOR %	Dispersion %
ZNC	8.02	9.48	84.21	12.46
CNC	8.32	11.04	86.03	10.48
D ^a from XRD and D ^b from H ₂ -TPD				

برای ارزیابی میزان بازی بودن سطح کاتالیزورها، تحلیل CO₂-TPD به‌عنوان روشی کارآمد و دقیق شناخته می‌شود. این تحلیل در بازه دمایی گسترده‌ای

از هیچ پوشش فلزی استفاده نمی‌شود، به‌طور قابل توجهی میزان کاهش وزن کاتالیزور را کاهش می‌دهد و پایداری آن را در دماهای بالا حفظ می‌کند. کاتالیزورهای سنتز شده با این ویژگی‌ها به‌عنوان نمونه‌های پیشرفته و کارآمد در فرایندهای شیمیایی شناخته می‌شوند که نه تنها در برابر تغییرات دمایی مقاوم هستند، بلکه عملکردی بهینه و پایدار در واکنش‌های مختلف از خود نشان می‌دهند [۴۳]. از طرفی همان‌طور که در مطالعه احمد و همکاران گزارش شده، کاهش وزن ZIF-8 بیش از ۶۰٪ بوده است، در این تحقیق، این مقادیر به‌طور قابل توجهی پایین‌تر است که تأثیر مستقیم پوشش اکسید فلزی بر مقاومت حرارتی کاتالیزور را نشان می‌دهد [۲۵]. کاهش وزن کمتر در مقایسه با مطالعه قبلی، اهمیت ویژه‌ای در راستای اثبات مقاومت حرارتی نمونه‌های سنتزی دارد.



شکل ۷ الگوی TGA نمونه‌های کاتالیزور سنتز شده

Figure 7 TGA pattern of synthesis catalyst samples

کاهش برنامه‌ریزی شده دما (H₂-TPR) قابلیت کاهش گونه‌های اکسیژن در کاتالیزور را نشان می‌دهد. شکل ۸ پروفایل‌های H₂-TPR کاتالیزورهای سنتز شده مختلف را نمایش داده است. این پروفایل‌ها را می‌توان به دو قله اصلی تقسیم کرد که نمایانگر دو مرحله کاهش CuO هستند [۴۴]. قله اول برای نمونه‌های ZNC و CNC به ترتیب در دماهای ۴۰۰ و ۳۱۶ درجه سانتی‌گراد ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده کاهش Cu⁺ به Cu⁰ است. قله دوم در دماهای ۴۷۲ و ۴۲۴ درجه سانتی‌گراد ظاهر شده که به کاهش Cu⁺ به Cu⁰ مربوط می‌شود. علاوه بر این، قله سوم در دماهای ۶۶۶ و ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود که ممکن است به کاهش اکسیدهای فلزی پشتیبان مانند اکسیدسیریم و اکسیدزیرکونیوم مرتبط باشد، همچنین می‌تواند از تعامل بین مکان‌های فعال و پایه نیز تأثیر بپذیرد که میزان آن در نمونه CNC با توجه به دمای پایین‌تر، کاهش‌پذیری، مقدار بهینه‌تری را نشان می‌دهد. با توجه به این که اکسیدسیریم نسبت به اکسیدزیرکونیوم به راحتی قابل کاهش است، این امر نشان می‌دهد که اکسیدسیریم قابلیت کاهش بهتری دارد و برای کاهش به دمای پایین‌تری نیز نیاز دارد [۳۳، ۴۵]. قله سوم همچنین می‌تواند به کاهش سیریم در بازه دمایی ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد یا به تغییرات حالات اکسایش مس در

علاوه بر این، CeO_2 به تشکیل مکان‌های بازی قوی در کاتالیزورها کمک می‌کند که فرایند هیدروژن‌دار کردن CO_2 را بیشتر پشتیبانی می‌کند. به‌طور کلی، این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که کاتالیزورهای غنی‌شده با CeO_2 به‌ویژه برای بهبود کارایی تبدیل CO_2 بسیار امیدوارکننده باشند [۴۴، ۴۸، ۴۹]. از طرفی طبق جدول ۴، رابطه مستقیمی بین افزایش گزینش‌پذیری متانول و محتوای ZrO_2 در کاتالیزورها وجود دارد. با افزایش نسبت ZrO_2 ، گزینش‌پذیری متانول نیز تمایل به بهبود پیدا می‌کند. این بهبود را می‌توان به پراکندگی بهتر مس در کاتالیزور نسبت داد، همان‌طور که در تحلیل SEM و H_2 -TPD تأیید شده‌است. علاوه بر این، ZrO_2 با ایجاد تعاملات قوی با اجزای کاتالیزور به این بهبود کمک می‌کند، که منجر به افزایش تعداد مکان‌های فعال و تثبیت گونه‌های واکنش‌پذیر می‌شود. این تثبیت شامل کاهش انرژی فعال‌سازی و فراهم‌آوری محیط پایدار برای گونه‌های واسطه‌ای است که نقش حیاتی در بهبود عملکرد کلی کاتالیزوری ایفا می‌کند [۴۷، ۴۹].

جدول ۴ ارزیابی عملکرد کاتالیزوری نمونه‌های سنتز شده در دمای ثابت ۵۲۳

کلون و $\text{GHSV}=4000 \text{ h}^{-1}$

Table 4 Evaluation of the catalytic performance of the synthesis samples at a constant temperature of 523 K and $\text{GHSV}=4000 \text{ h}^{-1}$

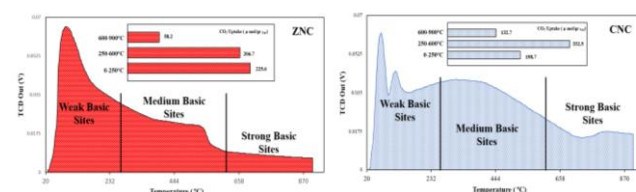
Catalyst Sample	P (bar)	CO_2 Conv(%)	Selectivity (%)		STY of Methanol (mol $\text{kg} \cdot \text{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
			Methanol	CO	
ZNC	25	16	68	21	4.4
ZNC	27.5	18	69.5	16.5	5.3
ZNC	30	21	71	10	6.1
CNC	25	17.5	51	41	4.9
CNC	27.5	20	53	36	5.8
CNC	30	23	56	29	6.6

۴ نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان می‌دهد که کاتالیزورهای مبتنی بر CeO_2 و ZrO_2 سنتز شده قابلیت بالایی برای هیدروژن‌دار کردن مؤثر CO_2 دارند. الگوهای XRD، FTIR فازهای بلوری کاتالیزورهای CNC و ZNC را تأیید کردند. در قله‌های CeO_2 نشان‌دهنده جایگاه‌های خالی اکسیژن هستند که فعال‌سازی CO_2 را تقویت می‌کنند، در حالی که در ZNC قله‌های ZrO_2 بیانگر پراکندگی بهتر مس هستند. این تفاوت‌های ساختاری افزایش تبدیل CO_2 در CNC و گزینش‌پذیری بالاتر متانول در ZNC را توجیه می‌کنند. تحلیل‌های ساختاری نشان داد که این کاتالیزورها با ترکیب نانوساختاری چندفازی به‌طور موفقیت‌آمیزی سنتز شده‌اند که باعث افزایش سطح ویژه و بهبود عملکرد کاتالیزوری می‌شود. وجود جایگاه‌های خالی اکسیژن در CeO_2 و همچنین تعامل قوی بین پایه‌های اکسیدی و فازهای فلزی فعال مانند CuO و ZnO ، نقش مهمی در بهبود ویژگی‌های اکسایش-کاهش و فعال‌سازی CO_2 ایفا کرد. آزمایش‌ها همچنین نشان دادند که کاتالیزورها دارای سطح

از ۲۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده‌است و از طریق فرایند واجذب CO_2 می‌توان به‌خوبی مکان‌های بازی را شناسایی کرد. این مکان‌ها به سه دسته تقسیم می‌شوند: بازی ضعیف، بازی متوسط و بازی قوی. طبق نتایج نمایش داده شده در شکل ۹، مکان‌های بازی ضعیف معمولاً با گروه‌های هیدروکسیل سطحی مرتبط هستند، در حالی که مکان‌های بازی متوسط بیشتر به جفت‌های اکسیدی سریم و زیرکونیوم مربوط می‌شوند. از سوی دیگر، مکان‌های بازی قوی به یون‌های اکسیژن اشباع‌نشده (O^{2-}) نسبت داده می‌شوند که تأثیر چشمگیری در واکنش‌های کاتالیزوری و افزایش فعالیت کاتالیزور دارند. این تحلیل به‌طور مؤثری اطلاعاتی کلیدی در خصوص ساختار و ویژگی‌های سطحی کاتالیزورها فراهم می‌آورد که در بهبود عملکرد و گزینش‌پذیری کاتالیزوری نقش مهمی ایفا می‌کند [۲۶]. طبق تحلیل BET، افزایش محتوای CeO_2 منجر به گسترش سطح کاتالیزور می‌شود. به تبع این افزایش، ظرفیت جذب CO_2 در مکان‌های بازی قوی نیز بالا می‌رود. در این مکان‌های قوی، CO_2 به‌صورت

(Bidentate Carbonate) از طریق واکنش با یون O^{2-} روی سطح کاتالیزور جذب می‌شود. این فرایند نشان‌دهنده تأثیر مثبت CeO_2 در بهبود ویژگی‌های سطحی کاتالیزور و افزایش توانایی جذب CO_2 است، که به‌طور مستقیم بر کارایی و عملکرد کاتالیزوری در فرایندهای تبدیل CO_2 تأثیر می‌گذارد [۱۹، ۴۴].



شکل ۹ الگوهای CO_2 -TPD برای کاتالیزورهای CNC و ZNC با تمرکز بر توزیع و

شدت سایت‌های بازی سطح کاتالیزور

Figure 9 CO_2 -TPD profiles of CNC and ZNC catalysts, demonstrating the distribution and strength of basic sites on the catalyst surface

۳-۲ آزمایش عملکرد کاتالیزوری

برای ارزیابی عملکرد کاتالیزورهای سنتز شده در فرایند هیدروژن‌دار کردن CO_2 ، آزمایش‌هایی با استفاده از راکتور بستر ثابت تحت شرایط فشاری در محدوده ۲۵ تا ۳۰ بار، با افزایش تدریجی ۲/۵ بار، در دمای ثابت ۵۲۳ کلون و سرعت فضای گازی ساعتی 4000 h^{-1} انجام شد. تحلیل‌های ارائه شده در جدول ۴ نشان می‌دهند که وجود محتوای CeO_2 در کاتالیزورها نقش قابل توجهی در افزایش تبدیل CO_2 ایفا می‌کند. این بهبود ناشی از چندین عامل کلیدی است. در درجه اول، توانایی CeO_2 در وجود در حالات اکسایش مختلف، به‌ویژه Ce^{4+} و Ce^{3+} ، به آن اجازه می‌دهد که به‌طور مؤثری الکترون‌ها را منتقل کرده، واکنش‌های اکسایش-کاهش را تحریک کند که وجود آن از طریق آزمون XRD و خاصیت کاهش‌پذیری نیز از TPR به اثبات رسید. علاوه بر این، افزایش جایگاه‌های خالی اکسیژن در ساختار CeO_2 مکان‌های فعال بیشتری برای جذب CO_2 و واکنش‌های بعدی فراهم می‌آورد. همچنین، سطح ویژه بزرگ‌تر CeO_2 تعامل بین گاز واکنش‌دهنده و سطح کاتالیزور را بهبود می‌بخشد و در نتیجه کارایی کلی فرایند را افزایش می‌دهد.

11. A. Ahmad, M. Pervaiz, U. Younas, R. Luque, M. Alsaiani, and F. A. Harraz, 4 Homogenous catalysis using ZIF-8, in *Volume 2 ZIF-8 Based Materials for Water Decontamination*, A. Awais, P. Muhammad, Y. Umer, L. Rafael, A. Mabkhoot, and A. H. Farid Eds. Berlin, Boston: De Gruyter, 2023, pp. 51-58.
12. A. Ahmad, M. Pervaiz, U. Younas, R. Luque, M. Alsaiani, and F. A. Harraz, in *Volume 2 ZIF-8 Based Materials for Water Decontamination*, A. Awais, P. Muhammad, Y. Umer, L. Rafael, A. Mabkhoot, and A. H. Farid Eds. Berlin, Boston: De Gruyter, 2023, pp. 19-32.
13. R. Oozeerally, S. D. K. Ramkhalawan, D. L. Burnett, C. H. L. Tempelman, and V. Degirmenci, ZIF-8 metal organic framework for the conversion of glucose to fructose and 5-hydroxymethyl furfural, *Catalysts*, vol. 9, no. 10, p. 812, 2019.
14. B. Olaniyan and B. Saha, Comparison of catalytic activity of ZIF-8 and Zr/ZIF-8 for greener synthesis of chloromethyl ethylene carbonate by CO₂ utilization, *Energies*, vol. 13, no. 3, p. 521, 2020.
15. M. Razavian, S. Fatemi, and A. Nouralishahi, Nickel supported ZIF-8. PEG modified catalyst: A designed active catalyst with high H₂ productivity in steam reforming of ethanol at moderate temperature, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, p. 105531, 2021.
16. J. M. Vohs, Site requirements for the adsorption and reaction of oxygenates on metal oxide surfaces, *Chemical reviews*, vol. 113, no. 6, pp. 4136-4163, 2013.
17. F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafarana, G. Trunfio, F. Frusteri, and L. Spadaro, Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu-ZnO system in the synthesis of methanol via CO₂ hydrogenation, *Journal of catalysis*, vol. 300, pp. 141-151, 2013.
18. F. Lin, X. Jiang, N. Boreriboon, Z. Wang, C. Song, and K. Cen, Effects of supports on bimetallic Pd-Cu catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol, *Applied Catalysis A: General*, vol. 585, p. 117210, 2019.
19. S. Li, Y. Wang, B. Yang, and L. Guo, A highly active and selective mesostructured Cu/AlCeO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol, *Applied Catalysis A: General*, vol. 571, pp. 51-60, 2019.
20. W. Wang, Z. Qu, L. Song, and Q. Fu, CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/CeO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 40, pp. 22-30, 2020.
21. M. Dong, J. Wu, J. Yang, H. Liu, X. Chen, Z. Huang, and J. Lu, Investigation on Ni/CeO₂ catalyst derived from Ce-MOFs for CO₂ hydrogenation to methane, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 118575, 2025.
22. C. Huang, S. Chen, X. Fei, D. Liu, and Y. Zhang, Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol: study of synergistic effect on adsorption properties of CO₂ and H₂ in CuO/ZnO/ZrO₂ system, *Catalysts*, vol. 5, no. 4, pp. 1846-1861, 2015.
23. T. Witton, J. Chalorngtham, P. Dumrongbunditkul, M. Chareonpanich, and J. Limtrakul, CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂ catalysts: Effects of zirconia phases, *Chemical Engineering Journal*, vol. 293, pp. 327-336, 2016.
24. X. Sun, Y. Jin, Z. Cheng, G. Lan, X. Wang, Y. Qiu, Y. Wang, H. Liu, and Y. Li, Dual active sites over Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 131, pp. 162-172, 2023.
25. A. Ahmad, N. Iqbal, T. Noor, A. Hassan, U. A. Khan, A. Wahab, M. A. Reza, and Sh. Ashraf, Cu-doped zeolite imidazole framework (ZIF-8) for effective electrocatalytic CO₂ reduction, *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 48, p. 101523,

ویژه بالا، توزیع یکنواخت ذرات و ساختار میان حفره پایداری هستند که این ویژگی‌ها به انتقال جرم بهتر و دسترسی به مکان‌های فعال کمک می‌کنند. این کاتالیزورها همچنین پایداری حرارتی عالی از خود نشان دادند و حتی در دماهای بالای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز ساختار خود را حفظ کردند. مهم‌تر این‌که، وجود CeO₂ و ZrO₂ پراکندگی فلزات فعال، به‌ویژه مس، را بهبود داد که منجر به افزایش تعداد مکان‌های فعال و گزینش‌پذیری بالاتر متانول شد. به‌طورکلی، این کاتالیزورها ترکیبی از پایداری، فعالیت و گزینش‌پذیری را ارائه می‌دهند که علاوه بر روشن‌سازی نقش‌های مجزای CeO₂ و ZrO₂ در کاتالیزورهای مبتنی بر ZIF-8، دیدگاه‌های مفیدی برای طراحی منطقی کاتالیزورهای کارآمدتر ارائه می‌دهد. در پژوهش‌های آینده می‌توان از این نتایج برای توسعه کاربردهای نمونه آزمایشگاهی یا در مقیاس صنعتی در تولید پایدار متانول بهره برد.

مراجع

1. C. Chen, L. Xie, and Y. Wang, Recent advances in the synthesis and applications of anisotropic carbon and silica-based nanoparticles, *Nano Research*, vol. 12, pp. 1267-1278, 2019.
2. T. A. Atsbha, T. Yoon, P. Seongho, and C.-J. Lee, A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons, *Journal of CO₂ utilization*, vol. 44, p. 101413, 2021.
3. Z. Li, Y. Qu, J. Wang, H. Liu, M. Li, Sh. Miao, C. Li, Highly selective conversion of carbon dioxide to aromatics over tandem catalysts, *Joule*, vol. 3, no. 2, pp. 570-583, 2019.
4. X. Zhang, A. Zhang, X. Jiang, J. Zhu, J. Liu, J. Li, G. Zhang, C. Song, and X. Guo, Utilization of CO₂ for aromatics production over ZnO/ZrO₂-ZSM-5 tandem catalyst, *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 29, pp. 140-145, 2019.
5. B. M. Tackett, E. Gomez, and J. G. Chen, Net reduction of CO₂ via its thermocatalytic and electrocatalytic transformation reactions in standard and hybrid processes, *Nature Catalysis*, vol. 2, no. 5, pp. 381-386, 2019.
6. F. Pontzen, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, and B. Ahlers, CO₂-based methanol and DME-Efficient technologies for industrial scale production, *Catalysis Today*, vol. 171, no. 1, pp. 242-250, 2011.
7. T. Miyake and M. Sano, Importance of Crystalline and Microporous Structures of MOFs for Application to Petrochemical and Related Processes, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 65, no. 2, pp. 37-49, 2022.
8. J. Liu, T. A. Goetjen, Q. Wang, J. G. Knapp, M. C. Wasson, Y. Yang, Z. H. Syed, M. Delferro, J. M. Notestein, O. K. Farha, and J. T. Hupp, MOF-enabled confinement and related effects for chemical catalyst presentation and utilization, *Chemical Society Reviews*, vol. 51, no. 3, pp. 1045-1097, 2022.
9. I. U. Din, M. Usman, S. Khan, A. Helal, M. A. Alotaibi, A. I. Alharthi, and G. Centi, Prospects for a green methanol thermo-catalytic process from CO₂ by using MOFs based materials: A mini-review, *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 43, p. 101361, 2021.
10. A. K. Juma, Z. M. A. Merican, A. Haruna, B. V. Ayodele, M. R. Atta, and M. S. Shaharun, Advances in methanol synthesis via MOF-based catalysts: A comprehensive review and critical analysis, *Inorganic Chemistry Communications*, p. 114266, 2025.

- E.Babaei, A.Pashabadi, and R.Moradian, Design of a novel aptamer/molecularly imprinted polymer hybrid modified Ag-Au@ Insulin nanoclusters/Au-gate-based MoS₂ nanosheet field-effect transistor for attomolar detection of BRCA1 gene, *Talanta*, vol. 257, p. 124394, 2023.
41. H. Wang, B.Wu, Y.Cai, Ch.Zhou, N.Feng, G.Liu, Ch.Chen, H.Wan, L.Wang, and G.Guan, Core-Shell-Structured Co-Zr@TiO₂ Catalysts Derived from ZIF-67 for Efficient Production of C₅⁺ Hydrocarbons in Fischer-Tropsch Synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 19, pp. 7900-7908, 2019.
42. L. I. U. Haoran, Y. U. Zhiqing, W. Huang, W. E. I. Qiang, P. Jiang, and Z. Yasong, Effect of Ce modification on the performance of CuLDH catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 52, no. 2, pp. 159-170, 2024.
43. K. L. S. Masias, T. C. Peck, and P. T. Fanson, Thermally robust core-shell material for automotive 3-way catalysis having oxygen storage capacity, *RSC Advances*, vol. 5, no. 60, pp. 48851-48855, 2015.
44. R. Singh, K. Tripathi, and K. K. Pant, Investigating the role of oxygen vacancies and basic site density in tuning methanol selectivity over Cu/CeO₂ catalyst during CO₂ hydrogenation, *Fuel*, vol. 303, p. 121289, 2021.
45. W. Nabgan, B.Nabgan, T.A.T. Abdullah, N.Ngadi, A.A.Jalil, N.S.Hassan, S.M.Izan, W.S.Luing, S.N.Abdullah, and F.S.A.Majeed, Conversion of polyethylene terephthalate plastic waste and phenol steam reforming to hydrogen and valuable liquid fuel: Synthesis effect of Ni-Co/ZrO₂ nanostructured catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 11, pp. 6302-6317, 2020.
46. Y. Cui and W.-L. Dai, Support morphology and crystal plane effect of Cu/CeO₂ nanomaterial on the physicochemical and catalytic properties for carbonate hydrogenation, *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, no. 21, pp. 7752-7762, 2016.
47. W. Wang, Z. Qu, L. Song, and Q. Fu, An investigation of Zr/Ce ratio influencing the catalytic performance of CuO/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to CH₃OH, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 47, pp. 18-28, 2020.
48. F. Lin, X. Jiang, N. Boreriboon, C. Song, Z. Wang, and K. Cen, CO₂ hydrogenation to methanol over bimetallic Pd-Cu catalysts supported on TiO₂-CeO₂ and TiO₂-ZrO₂, *Catalysis Today*, vol. 371, pp. 150-161, 2021.
49. H.-T. Vu, M. Finšgar, J. Zavašnik, N. N. Tušar, and A. Pintar, "Correlations between the catalyst properties and catalytic activity of Au on ZrO₂-CeO₂ in the hydrogenation of CO₂," *Applied Surface Science*, vol. 619, p. 156737, 2023.
- 2021.
26. Z. Shi, Q. Tan, and D. Wu, Ternary copper-cerium-zirconium mixed metal oxide catalyst for direct CO₂ hydrogenation to methanol, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 219, pp. 263-272, 2018.
27. T. Witton *et al.*, Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst by adding graphene oxide for CO₂ hydrogenation to methanol, *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 1781-1791, 2018.
28. M. Safari, A. Haghtalab, and F. A. Roghabadi, A hollow void catalyst of Co@ C (Zd)@ void@ CeO₂ for enhancing the performance and stability of the Fischer-Tropsch synthesis, *RSC advances*, vol. 13, no. 33, pp. 23223-23235, 2023.
29. M. M. Sabzehmeidani, H. Karimi, and M. Ghaedi, Nanofibers based quaternary CeO₂/Co₃O₄/Ag/Ag₃PO₄ S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced degradation of organic dyes, *Materials Research Bulletin*, vol. 147, p. 111629, 2022.
30. M. Abdellahi, Z. Aslani, N. Nazemi, and S. Jabbrzare, Introducing ZrFe₂O₅ nanopowders for hyperthermia applications, *Chinese journal of physics*, vol. 56, no. 3, pp. 880-885, 2018.
31. S. Sehar, F. Sher, S. Zhang, U. Khalid, J. Sulejmanović, and E. C. Lima, Thermodynamic and kinetic study of synthesised graphene oxide-CuO nanocomposites: a way forward to fuel additive and photocatalytic potentials, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 313, p. 113494, 2020.
32. M. K. Habibi, S. M. Rafiaei, A. Alhaji, and M. Zare, ZnAl₂O₄: Ce³⁺ phosphors: Study of crystal structure, microstructure, photoluminescence properties and efficient adsorption of Congo red dye, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1228, p. 129769, 2021.
33. M. Safari, A. Haghtalab, and F. A. Roghabadi, Tuning the strong metal support interaction of the Fischer-Tropsch synthesis silica-coated cobalt-based nano-catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 65, pp. 348-361, 2024.
34. G. Jayakumar, A. Albert Irudayaraj, and A. Dhayal Raj, A comprehensive investigation on the properties of nanostructured cerium oxide, *Optical and Quantum Electronics*, vol. 51, no. 9, p. 312, 2019.
35. Y. Lu, X. Xie, and W. Fang, Insight into the Property Modification of Zr-Incorporated Alumina Binary Mixed Oxides by XRD, TEM, XPS, TPD and IR, *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 26, pp. 7928-7933, 2020.
36. A. Sahai, N. Goswami, S. D. Kaushik, and S. Tripathi, Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization, *Applied Surface Science*, vol. 390, pp. 974-983, 2016.
37. A. Sangeetha, S. Jaya Seeli, K. P. Bhuvana, M. A. Kader, and S. K. Nayak, Correlation between calcination temperature and optical parameter of zinc oxide (ZnO) nanoparticles, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 91, pp. 261-272, 2019.
38. L. Yang, M. Li, and M. Liu, Establishment of a CoMFA model based on the combined activity of bioconcentration, long-range transport, and highest infrared signal intensity and molecular design of environmentally friendly PBB derivatives, *Polymers*, vol. 13, no. 3, p. 356, 2021.
39. S. K. Moosvi, K. Majid, and T. Ara, Studying the electrical, thermal, and photocatalytic activity of nanocomposite of polypyrrole with the photoadduct of K₃[Fe(CN)₆] and diethylenetriamine, *Materials Research*, vol. 19, pp. 983-990, 2016.
40. S. M. Majd, F.Mirzapour, M.Shamsipur, I.Manouchehri,