



Investigation of the Calcination Temperature and Aging Period on the Properties of CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts Synthesized by Co-Precipitation Method for Use in the Methanol Synthesis Reaction

M. Esmaeili¹, A. Zamaniyan^{2*}, F. Fotovat³, Y. Zamani⁴, M. Rashidzadeh⁵

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Sharif University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry

3- Assistant Professor of Chemical Engineering, Sharif University of Technology

4- Assistant Professor of Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry

5- Associate Professor of Physical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry

Email: zamaniyana@ripi.ir

Abstract

As one of the promising approaches, the thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol through a heterogeneous catalyst has attracted much attention in the past decades. In industry, methanol is produced from the reaction of syngas (H₂+CO) and carbon dioxide over CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) catalysts. Co-precipitation of Cu/Zn/Al nitrates by sodium carbonate is the dominant and standard technique used for the industrial synthesis of methanol catalysts. This three-component catalyst is very sensitive to slight changes in metal components and synthesis parameters. In this study, the effect of calcination temperatures (300, 350, and 400°C) and aging time (2, 7, and 18 hours) on the structure and textural properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts have been investigated using the BET, XRD, H₂-TPR, and FE-SEM analyses. The results show that the most appropriate catalyst could be synthesized when the calcination temperature and the aging period were set to 350°C and 7 hours, respectively.

Received: 8 April 2023

Accepted: 28 May 2023

Page Number: 41-53

Keywords:

Cu-Zn-Al Catalyst,
Aging,
Calcination,
Co-Precipitation,
Methanol Synthesis

Please Cite this Article Using:

Esmaeili, M., Zamaniyan, A., Fotovat, F., Zamani, Y., & Rashidzadeh, M. (2024). Investigation of the Calcination Temperature and Aging Period on the Properties of CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts Synthesized by Co-Precipitation Method for Use in the Methanol Synthesis Reaction. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(134), 41-53, [In Persian].



بررسی تأثیر دمای تکلیس و زمان رشد بلور بر خصوصیات کاتالیست‌های $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی برای استفاده در واکنش سنتز متانول

محمد اسماعیلی^۱، اکبر زمانیان^{۲*}، فرزام فتوت^۳، یحیی زمانی^۴، مهدی رشیدزاده^۵

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۲- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۴- استادیار شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۵- دانشیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه صنعت نفت

پیام نگار: zamaniyana@ripi.ir

چکیده

به‌عنوان یکی از روی‌کردهای امیدبخش، هیدروژناسیون ترموکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید به متانول از راه کاتالیز ناهمگن توجه زیادی را در دهه‌های گذشته به خود جلب کرده‌است. در صنعت، متانول از واکنش گاز سنتز (مخلوط گازهای هیدروژن و کربن مونواکسید) و کربن‌دی‌اکسید با استفاده از کاتالیست‌های $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ تولید می‌شود. هم‌رسوبی نیترات‌های Cu/Zn/Al به‌وسیله سدیم کربنات، روشی غالب و استاندارد است که برای سنتز صنعتی کاتالیست متانول به‌کار می‌رود. این کاتالیست سه‌تایی به تغییرات جزئی اجزای فلزی و مشخصه‌های سنتز بسیار حساس است. کاری که در این‌جا ارائه شده، بررسی اثر دماهای تکلیس (۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس) و زمان‌های رشد بلور (۲، ۷ و ۱۸ ساعت) بر ساختار و خواص کاتالیست‌های $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ است و این نتیجه حاصل شد که دمای تکلیس ۳۵۰ درجه سلسیوس و زمان رشد بلور ۷ ساعت، به‌ترتیب دمای تکلیس و زمان رشد بلور بهینه برای سنتز این کاتالیست است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۷

شماره صفحات: ۴۱ تا ۵۳

کلیدواژه‌ها:

کاتالیست Cu-Zn-Al

زمان رشد بلور،

تکلیس،

هم‌رسوبی،

سنتز متانول

* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، رئیس پردیس پایین‌دستی

استناد به مقاله:

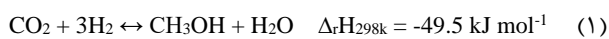
اسماعیلی، محمد، زمانیان، اکبر، فتوت، فرزام، زمانی، یحیی، و رشیدزاده، مهدی. (۱۴۰۳). بررسی تأثیر دمای تکلیس و زمان رشد بلور بر خصوصیات کاتالیست‌های $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی برای استفاده در واکنش سنتز متانول، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۴)، ۴۱-۵۳.

۱. مقدمه

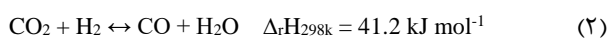
تولید و انباشت دی‌اکسید کربن، جزء اصلی گازهای گلخانه‌ای، در هواکره می‌تواند برتری‌ها و کاستی‌هایی را به‌همراه داشته‌باشد؛ به‌عنوان مثال، وجود CO₂ به‌همراه سایر گازهای گلخانه‌ای، امکان ایجاد محیطی گرم برای موجودات زنده روی زمین را فراهم می‌کند. با این حال، سوزاندن بیش‌ازحد سوخت‌های فسیلی باعث افزایش مداوم غلظت CO₂ در هواکره می‌شود که منجر به تغییرات اساسی و احتمالاً برگشت‌ناپذیر آب‌وهوای جهانی است [۱]. به‌عنوان بخش مهمی از مصارف جداسازی، استفاده و ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید^۱، استفاده از آن به‌عنوان یک منبع کربنی غیرسنتی و تجدیدپذیر توجه زیادی را در سراسر جهان به خود جلب کرده‌است؛ زیرا پیشرفت عمده در تبدیل کاتالیستی CO₂، با استفاده از انرژی تجدیدپذیر می‌تواند به‌طور بالقوه انتشار CO₂ را کاهش دهد و وابستگی به منابع فسیلی را مانند نفت کم کند که یکی از موارد مهم مصرف CO₂ در تبدیل آن به متانول است [۲].

متانول یک ماده اولیه شیمیایی مهم است که می‌تواند به‌عنوان سوخت برای موتورهای احتراق داخلی و پیل‌های سوختی استفاده شود. با کاهش منابع انرژی تجدیدناپذیر، متانول جای‌گزینی برای تولید مواد شیمیایی و حتی بنزین محسوب می‌شود. چنان‌که آلاه^۲ و همکاران در زمینه «اقتصاد متانول» بحث کرده‌اند [۳]، متانول می‌تواند نقش مهمی در آینده نزدیک ایفا کند. یکی از مسیرهای امیدوارکننده و مؤثر در تولید متانول، هیدروژن‌دار کردن CO₂ است [۴و۵]. تقریباً ۷۰ درصد متانولی که در جهان تولید می‌شود در سنتزهای شیمیایی شامل فرمالدهید، متیل ترشیوبوتیل اتر، متیل متاکریلات، دی‌متیل تری‌فتالات به‌کار می‌رود [۶]. متانول به‌عنوان یکی از محصولات استراتژیک در تولید بسیاری از محصولات مثل رنگ‌ها، حلال‌ها و پلاستیک‌ها استفاده می‌شود. استفاده از متانول در صنایع مختلف، این محصول را به یک کالای راه‌بردی تبدیل کرده و هم‌چنین نوسان قیمت آن، بر بسیاری از صنایع تولیدی تأثیرگذار است. در نتیجه استفاده از فناوری‌های نوین در تولید متانول، بسیار به‌صرفه خواهد بود [۷]. بنابراین، تبدیل CO₂ به متانول یکی از مسیرهای جذاب و به‌طور بالقوه سودآور در CCUS (Carbon Dioxide Capture, Utilization, and Storage)

است و می‌تواند نقش مهمی در کاهش انتشار CO₂ و ایجاد یک فرایند جدید چرخه کربن داشته‌باشد [۸]. هیدروژناسیون CO₂ به متانول و آب یک واکنش گرمازا در دمای اتاق به‌صورت زیر است:



این واکنش با معکوس واکنش جابه‌جایی آب-گاز^۳ رقابت می‌کند [۹].



در طول دهه‌های گذشته، کاتالیست (CZA) Cu/ZnO/Al₂O₃ به‌عنوان یک کاتالیست مرسوم برای بهبود عملکرد واکنش بوده و در بسیاری از تحقیقات گزارش شده‌است [۱۰]. فلز فعال کاتالیست، مس است، در حالی که ZnO قادر است با جذب H₂ و سپس افزایش عملکرد سرریز^۴ هیدروژن و پشتیبانی از جایگاه فعال مس به‌عنوان اثر فلز- پایه محسوب شود. به‌طور کلی، Al₂O₃ که سومین جزء کاتالیست CZA است برای افزایش پایداری و فعالیت جزء Cu/Zn استفاده می‌شود [۱۱]. کاتالیست CZA برای سنتز متانول مناسب است و در هیدروژناسیون تحت فشار بالا فعال‌تر است. با این حال، غیر فعال شدن هنوز هم یک مشکل است؛ زیرا محصول جانبی تشکیل شده در طول هیدروژناسیون می‌تواند به کک تبدیل شود و سطح فعال را مسدود کند که منجر به کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود [۱۲].

کاتالیست سنتز متانول به‌روش هم‌رسوبی^۵ ساخته می‌شود؛ روش هم‌رسوبی یکی از روش‌های سنتز کاتالیست است که عموماً به تهیه یک جامد از یک محلول مایع گفته می‌شود. در این روش محلولی از اجزای سازنده کاتالیست با یک محلول دیگر، که با آن رسوب تشکیل می‌دهد، تیترو می‌شود [۱۳]. شرایط رسوب تا حد زیادی ویژگی‌های کاتالیست‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مشخصه‌هایی مانند مواد افزودنی، زمان رشد بلور^۶، pH، عامل رسوب‌دهنده، حلال، دما و غیره بر کیفیت محصول نهایی تأثیر می‌گذارند [۱۴].

3. Reverse Water-Gas Shift Reaction
 4. Spillover
 5. Co-Precipitation
 6. Aging

1. Carbon Dioxide Capture, Utilization, and Storage (CCUS)
 2. Olah

مرحله بعد از رسوب‌گیری، مرحله رشد بلور است که مهم‌ترین مرحله در تشکیل فازهای مناسب و فعال کاتالیست نهایی است. منظور از رشد بلور، نگهداشتن رسوب در راکتور رسوب‌گیری تحت شرایط دمایی مشخص با دور همزن ثابت و به مدت مشخص است. مطالعات فنگ^۱ و همکاران نشان داد که با افزایش زمان رشد بلور، مساحت سطح BET کاتالیست و قطر حفره‌های آن افزایش می‌یابد، اما زمان رشد بلور بیش از حد، سبب برهم‌کنش شدید محلول جامد CuO-ZnO شده، مولکول‌های ZnO در آن مانع از احیای تمام اتم‌های مس موجود در فاز CuO می‌شود [۱۵].

مطابق کار ریتا^۲ و همکاران [۱۴]، زمان رشد طولانی بلور در سوسپانسیون، برای کاتالیست‌های Cu-ZnO-ZrO₂ هم‌رسوبی شده، سودمند است. با افزایش زمان رشد بلور (تکلیس در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت)، محتوای سدیم کاتالیست کاهش می‌یابد و ساختارهای بلوری ریزتری تشکیل می‌شود که در نتیجه باعث افزایش مساحت سطح BET و افزایش سهم حجم حفره‌های کوچک و تسهیل احیای Cu می‌شود. آنان به این نتیجه رسیدند که هم تبدیل CO₂ و هم گزینش‌پذیری متانول برای کاتالیست‌های Cu-ZnO-ZrO₂ با زمان رشد (بلور یا ذره) به مدت ۱۲ یا ۲۴ ساعت نسبت به زمان رشد (بلور یا ذره) نیم‌ساعت، بیشتر شده است.

فرایند تکلیس^۳، مرحله بعد از خشک‌کردن رسوب کاتالیست حاصل است که به صورت عبور جریان هوا از سطح کاتالیست، همراه با افزایش تدریجی دما تا رسیدن به دمای بیشینه تعریف می‌شود. دمای بیشینه تکلیس عموماً بالاتر از دمای احیا و دمای واکنش کاتالیست است. فرایند تکلیس به منظور دستیابی به ساختار مناسب برای عامل فعال یا پایه کاتالیست و هم‌زمان تنظیم بافت باتوجه به ساختار و حجم حفره و در نهایت رسیدن به مقاومت مکانیکی مطلوب انجام می‌شود. شرایط فرایند تکلیس، تأثیر زیادی روی سطح مخصوص، توزیع اندازه خلل و فرج، پایداری و مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر خوردشدن و فعالیت کاتالیستی دارد [۱۶].

فوجیتا^۴ و همکاران [۱۷]، اثر نرخ حرارت‌دهی از ۱ تا ۱۰۰ کلوین بر دقیقه را تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت بر تکلیس

کاتالیست CuO-ZnO با جریان هلیوم حاوی ۲۰ درصد حجمی اکسیژن بررسی کردند و به این نتیجه دست یافتند که نرخ کمتر حرارت‌دهی (به‌عنوان مثال، ۲ درجه سلسیوس در هر دقیقه) در مرحله تکلیس در تشکیل کاتالیست‌هایی با ذرات ریزتر مفید است و تکلیس در شدت گرمادهی بالا موجب افزایش اندازه ذرات اکسید مس و اکسید روی می‌شود.

هدف مطالعه حاضر، بررسی تأثیر زمان رشد (بلور یا ذره) و دمای تکلیس بر خصوصیات کاتالیست‌های CuO-ZnO-Al₂O₃ و انتخاب دمای تکلیس و زمان رشد (بلور یا ذره) بهینه در سنتز این کاتالیست است. نوآوری این کار در ابتدا، با بهره‌گرفتن از نتایج کار فوجیتا و همکاران [۱۷]، مقایسه دماهای تکلیس با ثابت‌نگه‌داشتن نرخ حرارت‌دهی و بررسی تأثیر آن‌ها بر روی خواص ساختاری کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃ است و سپس با یافتن دمای تکلیس مطلوب، اثر زمان رشد بلور بر ساختار کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃ بررسی شده تا مشخص شود که افزایش زمان رشد بلور چه اثری بر روی خواص کاتالیست CuO-ZnO-Al₂O₃ می‌گذارد که این بخش از کار فعلی مشابه با کار ریتا و همکاران [۱۴] است با این تفاوت که آن‌ها از کاتالیست CuO-ZnO-ZrO₂ در کارشان استفاده کردند. همچنین در کار آن‌ها، با افزایش زمان رشد بلور از ۰/۵ ساعت تا ۱۲ ساعت و سپس تا ۲۴ ساعت، ساختارهای بلوری ریزتری تشکیل شدند؛ ولی در مطالعه حاضر، با افزایش زمان رشد بلور از ۲ تا ۷ ساعت، اندازه بلورهای اکسید مس کاهش یافت، ولی با افزایش بیشتر زمان رشد بلور تا ۱۸ ساعت، این روند کاهش در اندازه بلورهای اکسید مس، معکوس شد و بلورهای اکسید مس نسبتاً بزرگ‌تری تشکیل شدند.

۲. روش کار

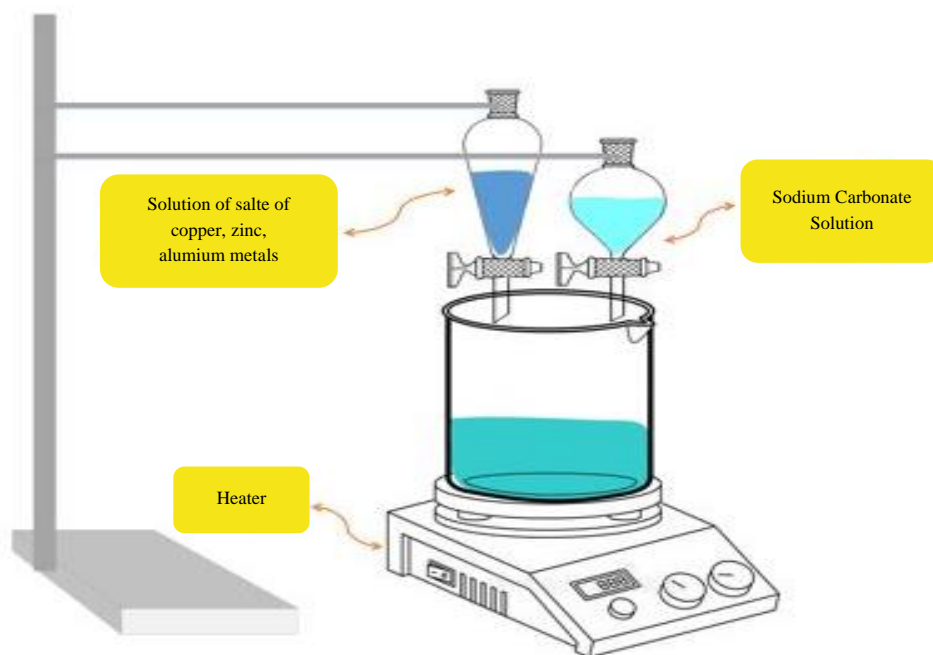
۲-۱ سنتز کاتالیست

یک رشته از کاتالیست‌های CuO-ZnO-Al₂O₃ (با نام‌گذاری CZA-1 تا CZA-5) با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند که در شکل (۱)، طرحواره‌ای از این سامانه رسوب‌دهی ارائه شده است. مشخصات کاتالیست‌های فوق در جدول (۱) پیداست. منبع تهیه نمک‌های مورد استفاده در کار حاضر بدین شرح است: مس نیترات سه‌آبه (محصول شرکت مرک، با درجه خلوص بیشتر از ۹۹ درصد)، نیترات

1. Fang
2. Riitta
3. Calcination
4. Fujita

با یکدیگر مخلوط و داخل یک دکانتور ۲۵۰ سی‌سی ریخته شد و محلول نمک‌های فلزی موجود در دکانتور به‌صورت قطره‌ای با نرخ ۲ سی‌سی بر دقیقه به یک بشر ۱ لیتری حاوی ۱۰۰ سی‌سی آب دیونیزه تحت هم‌زدن با ۴۵۰ دور بر دقیقه اضافه شد. به‌طور هم‌زمان، محلول ۱ مولار از سدیم کربنات^۴ به‌عنوان رسوب‌دهنده در دکانتور ۲۵۰ سی‌سی ریخته شد و با نرخ ۲ سی‌سی بر دقیقه به بشر اضافه شد. در طول مرحلهٔ رسوبی، pH و دما به‌ترتیب در ۷ و ۷۰ درجهٔ سلسیوس ثابت نگه‌داشته شدند. پس از اتمام این مرحله، به سوسپانسیون در داخل بشر تحت هم‌زدن و در دمای محیط به‌مدت مشخصی فرصت داده شد تا بلور رشد کند و سپس ۷ مرتبه با آب دیونیزهٔ داغ به‌منظور حذف یون‌های سدیم، شست‌وشو داده شد. پس از این مرحله، سوسپانسیون با کاغذ صافی فیلتر و کیک فیلتر شسته‌شده در دمای ۹۰ درجهٔ سلسیوس به‌مدت یک شبانه‌روز خشک شد و کاتالیست نهایی پس از تکلیس به‌مدت ۳ ساعت در دماهای معین در داخل کوره بسته با جریان هوا، به‌دست آمد.

روی شش‌آبه (محصول شرکت سیگما آلدریج، با درجهٔ خلوص ۹۸ درصد)، آلومینیم نیترات نه‌آبه (محصول شرکت ری‌دیل دِهائِن، با درجهٔ خلوص ۹۸ درصد) و سدیم کربنات (محصول شرکت مرک، با درجهٔ خلوص بیشتر از ۹۹/۹ درصد). برای سنتز این کاتالیست‌ها، محلول نمک‌های فلزی (مس نیترات سه‌آبه^۱، نیترات روی شش‌آبه^۲ و آلومینیم نیترات نه‌آبه^۳) و هم‌چنین محلول سدیم کربنات به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده، بدین صورت تهیه شدند: ۳۰/۷ گرم از نمک مس نیترات سه‌آبه در بشر ۲۵۰ سی‌سی حاوی آب بدون یون داغ حل شد و به حجم ۱۲۷ سی‌سی رسانده شد، ۱۳/۷ گرم از نمک نیترات روی شش‌آبه در بشر ۱۰۰ سی‌سی حاوی آب بدون یون داغ حل شد و به حجم ۴۶ سی‌سی رسانده شد، ۸/۳ گرم از نمک آلومینیم نیترات نه‌آبه در بشر ۵۰ سی‌سی حاوی آب بدون یون داغ حل شد و به حجم ۲۲ سی‌سی رسانده شد و ۲۲/۸ گرم از سدیم کربنات هم در بشر ۲۵۰ سی‌سی حاوی آب بدون یون داغ حل شد و به حجم ۲۱۵ سی‌سی رسانده شد. سپس محلول‌های ساخته‌شده از نمک‌های فلزات مس، روی و آلومینیم با غلظت ۱ مولار از هر کدام



شکل ۱. طرح‌های از سامانهٔ رسوب‌دهی.

Figure 1. Schematic design of the Co-precipitation system.

1. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

4. Na_2CO_3

جدول ۱. مقایسه ترکیب درصد فلزات، دمای تکلیس، زمان عمردهی و خواص کاتالیست‌های $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$.

Table 1. Comparison of metal composition, calcination temperature, aging time, and textural properties of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

Catalyst	Cu (Wt%)	Zn (Wt%)	Al (Wt%)	Na (Wt%)	Ageing time (h)	Calcination ($^{\circ}\text{C}$)	S_{BET} (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Size (nm)	d_{CuO} (nm)
CZA-1	46.4	17.2	3.2	<0.01	7	300	72.6	0.2	10.1	8.1
CZA-2	46.7	17.3	3.4	<0.01	7	350	81.1	0.31	15.5	9.1
CZA-3	47.1	17.5	3.4	<0.01	7	400	40.4	0.18	17.6	13.2
CZA-4	44.6	16.5	3.2	<0.01	2	350	62.4	0.21	13.3	14.6
CZA-5	48.1	17.8	3.5	<0.01	18	350	81.9	0.28	13.7	14.9

۲-۲ مشخصه‌یابی کاتالیست‌ها

ساختار بلوری نمونه‌ها با روش پراش پرتو ایکس^۱ مطالعه شد. اندازه بلورهای CuO با استفاده از معادله شرر^۲ حساب شد. از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن برای تعیین سطح ویژه و توزیع اندازه حفره‌ها، استفاده شد که در این آنالیز، کاتالیست‌ها در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت، رطوبت‌زدایی شدند. مقدار ترکیب عنصری شامل مس، روی، آلومینیوم و سدیم در کاتالیست‌های CZA به وسیله طیف‌سنجی انتشار نوری پلاسمای جفت‌شده القایی^۳ تعیین شد. احیاءپذیری کاتالیست‌ها با احیاء برنامه‌ریزی شده دمایی^۴ با استفاده از مخلوط گاز هیدروژن و آرگون (۵ درصد هیدروژن و ۹۵ درصد آرگون) انجام گرفت. هندسه سطح نمونه‌ها هم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی مقیم^۵، مشاهده شد. مشخصات دستگاه‌های آنالیز نیز چنین است: دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل EQUINOX3000، ساخت شرکت Inel، فرانسه) که با ولتاژ حدود ۴۰ کیلوولت و جریان حدود ۳۰ میلی‌آمپر کار می‌کند و سامانه فاقد گونیومتر است، این امر امکان آنالیز سریع نمونه‌ها را در مدت ۱۰ دقیقه با قدرت تفکیک (resolution) کمتر از ۰/۱ درجه فراهم می‌سازد. آنالیز جذب-واجذب نیتروژن (ساخت شرکت micromeritics TriStar II) که با حداکثر فشار ۱۵ PSI کار می‌کند. آنالیز ICP-OES با استفاده از دستگاه ICP Plasma 400 ساخت شرکت آلمانی PERKIN ELMER انجام گرفت. آنالیز H_2 -TPR در یک راکتور

لوله‌ای استیل ضد زنگ داخل دستگاه CHEMBET-3000 ساخت شرکت QUANTA CHROME انجام شد. در آنالیز FE-SEM، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی مدل TESCAN (MIRA 3 LMU) استفاده شد، گستره کاری این دستگاه از بزرگ‌نمایی ۱۵ برابر تا ۱ میلیون برابر بر اساس ویژگی‌های نمونه مورد آزمایش است. کاربرد این دستگاه، تصویربرداری از مکان‌نگاری و ریخت‌شناسی سطحی نمونه و شناسایی عناصر آن با استفاده از آشکارساز EDS (طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس) نصب شده بر روی دستگاه است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ پراش پرتو ایکس

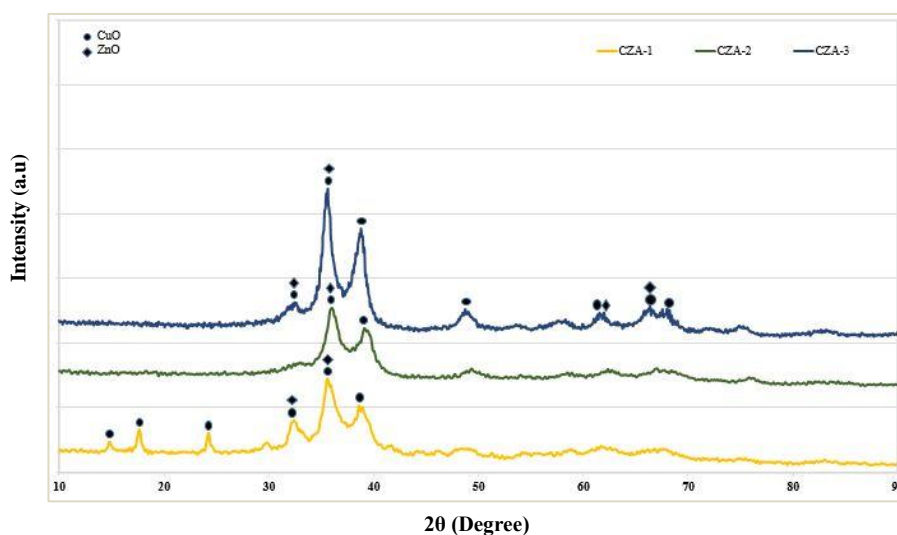
الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های CZA در شکل (۲) و (۳) نشان داده شده‌است. همه کاتالیست‌ها پیک‌های پراش مرتبط با فازهای CuO و ZnO را نشان دادند؛ درحالی‌که پیک‌های پراش مرتبط با فاز Al_2O_3 مشاهده نشد که احتمالاً به دلیل محتوای کم گونه Al ، پراکندگی بالای آن در کاتالیست‌ها [۱۸] و یا وجود Al در حالت‌های بسیار نامنظمی بوده که ناشی از دمای تکلیس نسبتاً پایین است [۱۹]. اندازه بلورک‌های اکسید مس در جداول (۱) و (۲)، آورده شده‌است. همان‌طور که در شکل ۲ پیداست، با افزایش دمای تکلیس از ۳۰۰ به ۴۰۰ درجه سلسیوس، شدت پیک‌های اصلی که متناسب با اندازه بلورک‌ها یا بلورینگی ذرات اکسید مس است، افزایش می‌یابد. این مشاهده منطبق با یافته‌های آنجلو^۶ و همکاران [۲۰] است که دریافتند با افزایش دمای تکلیس از ۳۰۰ به ۵۰۰ درجه سلسیوس، اندازه بلورک‌های اکسید مس افزایش می‌یابد، با این

1. X-Ray Diffraction (XRD)
2. Scherrer Equation
3. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)
4. Temperature Programmed Reduction (TPR)
5. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

6. Angelo

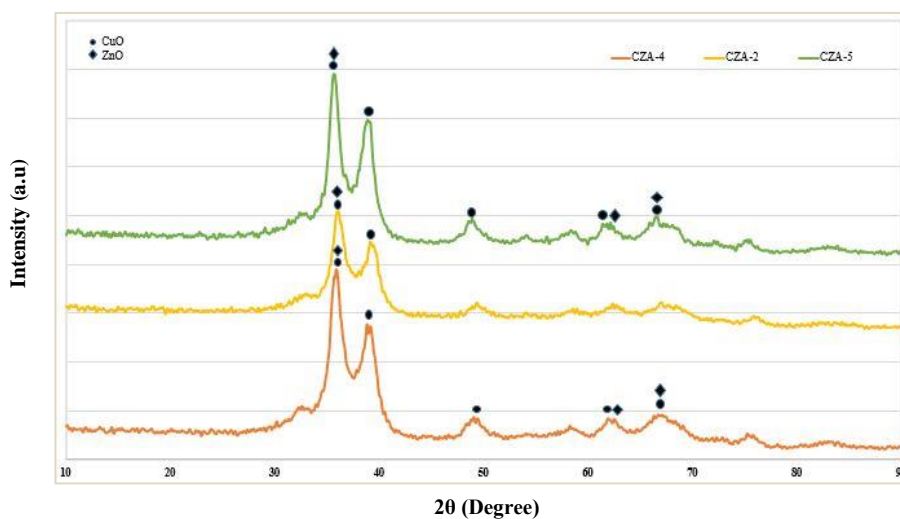
افزایش زمان رشد بلور از ۲ تا ۷ ساعت، شدت پیک‌های اصلی کاهش یافته، اندازه بلورک‌های اکسید مس روند کاهشی به خود می‌گیرند و ساختارهای بلوری ریزتری تشکیل می‌شوند؛ اما با افزایش بیشتر زمان رشد بلور از ۷ تا ۱۸ ساعت، مجدداً شدت پیک‌ها و اندازه بلورک‌های اکسید مس افزایش می‌یابد. باتوجه به کار آنجلو و همکاران [۲۰] اندازه کوچکتر بلورک‌های اکسید مس برای کاتالیست‌های CZA-1 و CZA-2، پراکندگی بهتر فاز فعال را بر روی پایه تأیید می‌کند.

تفاوت که در کار آنجلو و همکاران، با افزایش دما از ۳۰۰ به ۴۰۰ درجه سلسیوس، اندازه بلورک‌های اکسید مس از ۱۱/۵ به ۱۲/۴ نانومتر افزایش یافته بود ولی در مطالعه حاضر، اندازه بلورک‌های اکسید مس از ۸/۱ به ۱۳/۲ نانومتر افزایش یافت، هم‌چنین مدت زمان تکلیس در کار آنجلو و همکاران، ۴ ساعت بود، ولی در مطالعه ما، این مدت زمان به ۳ ساعت تقلیل یافت. دلیل تفاوت کار حاضر و کار آنجلو به متفاوت بودن مدت زمان رشد بلور است که در کار حاضر ۷ ساعت و در کار آنجلو و همکاران، ۳/۵ ساعت بود. مطابق شکل (۳)، با ثابت نگه داشتن دمای تکلیس (۳۵۰ درجه) و



شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های CZA-1، CZA-2، و CZA-3 با دماهای تکلیس متفاوت.

Figure 2. X-ray diffraction patterns of CZA-1, CZA-2, and CZA-3 catalysts differing in the calcination temperature.



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های CZA-4، CZA-2، و CZA-5 با زمان‌های متفاوت رشد بلور.

Figure 3. X-ray diffraction patterns of CZA-4, CZA-2, and CZA-5 catalysts differing in ageing time.

۲-۲ سطح ویژه و توزیع اندازه حفره‌ها

در جدول (۱)، ترکیب درصد عناصر اصلی کاتالیست‌های CZA-1 تا CZA-5 و اثر دمای تکلیس بر خواص کاتالیست‌های CZA بررسی شده است. مشاهده شده است که سدیم باقی مانده در کاتالیست‌ها سطح ویژه را کاهش می‌دهد، مانع برهم‌کنش اکسید مس با اکسیدهای روی و آلومینیم می‌شود و در نتیجه تبلور اکسید مس و اکسید روی را افزایش می‌دهد [۲۱]. راه‌کاری که برای مقابله با این مشکل ارائه شده، افزایش تعداد دفعات شست‌وشو است که با افزایش دفعات شست‌وشو تا ۷ مرتبه، طبق جدول (۱)، مقدار سدیم به زیر ۰/۰۱ درصد رسیده است. چنان‌که پیداست، با ثابت نگه داشتن زمان رشد بلور و افزایش دمای تکلیس تا ۳۵۰ درجه سلسیوس با نرخ ۲ درجه سلسیوس در هر دقیقه، سطح ویژه افزایش یافته، در حالی که با افزایش بیشتر دما تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد، مساحت سطح کاهش یافته و مقدار مساحت سطح در این دما به نصف مقدار مساحت سطح در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس می‌رسد. تغییرات حجم حفره‌ها هم رفتاری مشابه با سطح ویژه دارد. با توجه به مساحت سطح و حجم حفره‌های بالاتر، می‌توان نتیجه گرفت که ۳۵۰ درجه سلسیوس، دمای بهینه برای تکلیس است. با بررسی اندازه حفره‌های به دست آمده می‌توان فهمید که ابعاد حفره‌ها از نوع مزوحفره بوده و با افزایش دمای تکلیس، اندازه حفره‌ها افزایش یافته است. مقایسه بین درصد عناصر در کاتالیست‌های CZA-2، CZA-4 و CZA-5، که طی مدت زمان‌های متفاوت رشد بلور سنتز شده‌اند، تفاوت چندانی را نشان نمی‌دهد؛ چرا که مقدار برداشتی از نمک هر فلز در سنتز این کاتالیست‌ها تغییری نکرده است. با انتخاب دمای بهینه تکلیس و افزایش زمان رشد بلور از ۲ به ۷ ساعت، می‌توان مشاهده کرد که سطح ویژه کاتالیست افزایش یافته، ولی با افزایش بیشتر زمان رشد بلور تا ۱۸ ساعت، سطح ویژه تغییر چندانی نمی‌کند. حجم حفره‌ها هم با افزایش زمان رشد بلور تا ۷ ساعت، از ۰/۲۱ به ۰/۳۱ سانتیمتر مکعب به‌ازای گرم کاتالیست، افزایش می‌یابد؛ اما با بالابردن زمان رشد بلور تا ۱۸ ساعت این حجم اندکی کاهش می‌یابد. این مشاهدات بیانگر این است که افزایش زمان رشد بلور تنها تا حد معینی باعث بهبود خواص کاتالیست‌ها می‌شود.

۳-۳ احیای برنامه‌ریزی شده دمای

احیای برنامه‌ریزی شده دمایی اطلاعات مفیدی را در مورد رفتار

احیای پذیری کاتالیست‌های سنتز شده به دست می‌دهد. هم‌افزایی بین مس با اکسیدهای روی و آلومینیوم باعث بهبود عملکرد کاتالیست در سنتز متانول می‌شود که این به‌نوبه خود بر احیای پذیری مس تأثیر می‌گذارد [۲۲ و ۲۳]. روی و آلومینیوم، هر دو می‌توانند به‌عنوان عوامل پخش‌کننده فاز فعال عمل کنند. اکسید روی می‌تواند هیدروژن را فعال کند و احیای پذیری مس را افزایش دهد [۲۴]. بر اساس مطالعات قبلی، پروفایل H2-TPR کاتالیست‌های CZA متشکل از دو پیک است: پیک با دمای پایین که بر احیای گونه‌های اکسید مس بسیار پراکنده مرتبط است و پیک با دمای بالا که به احیای گونه‌های اکسید مس توده‌ای مرتبط است [۲۵-۲۷]. احیای کاتالیست CuO-ZnO-Al2O3 در سه مرحله انجام می‌گیرد [۲۸ و ۲۹]. بر اساس مطالعه بهمنی و همکاران [۳۰]، با توجه به در دسترس بودن هیدروژن و قابلیت احیای پذیری، گونه‌های اکسید مس را می‌توان در سه دسته احیای پذیری طبقه‌بندی کرد: ذرات اکسید مس بسیار پراکنده، ذرات بزرگ در تماس با اکسید روی و ذرات بزرگ بدون تماس با اکسید روی. اولین پیک احیا (پیک با دمای پایین) را می‌توان به اکسید مس لایه سطحی^۱ که در تماس مستقیم با گونه‌های اکسید روی است، نسبت داد. دومین پیک احیا (پیک با دمای متوسط) مربوط به یک لایه میانی^۲ است که به دلیل فاصله چندلایه اتمی مستقیماً تحت تأثیر اکسید روی قرار دارد؛ در حالی که سومین پیک احیا (پیک با دمای بالا) برای احیای لایه مرکزی اکسید مس^۳ مناسب است [۳۰].

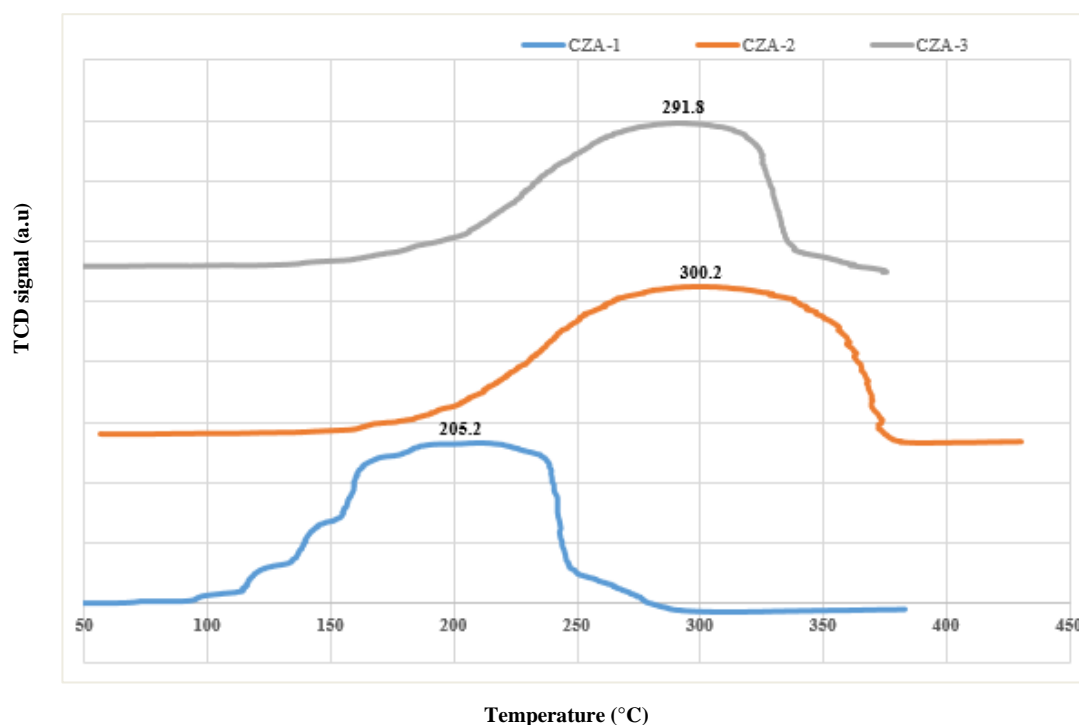
احیای کاتالیست‌ها بدین صورت انجام گرفت: ابتدا مقدار ۰/۰۵ گرم از هر کاتالیست در داخل راکتور لوله‌ای بارگذاری شد و سپس به منظور خالص‌سازی نمونه‌های کاتالیست، با استفاده از گاز هلیوم با دبی ۵۰ نرمال سی‌سی بر دقیقه، دمای داخل راکتور از ۷۰ درجه سلسیوس با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ درجه سلسیوس در هر دقیقه تا دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بالا برده شد و به مدت یک ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس، گاززدایی (خالص‌سازی) از سطح کاتالیست انجام گرفت، سپس دمای داخل راکتور با استفاده از گاز هلیوم تا دمای محیط خنک شد. بعد از خنک‌سازی راکتور، با استفاده از مخلوط گاز ۵ درصد حجمی هیدروژن در ۹۵ درصد حجمی آرگون به‌عنوان گاز حامل، با دبی ۵۰ نرمال سی‌سی

1. Surface CuO
2. Bulk-Intermediate CuO
3. Bulk-Core CuO

تکلیس تا ۳۵۰ درجه سلسیوس، برهم‌کنش بین مس و اکسیدهای فلزی شدیدتر شده که منجر به افزایشی در حدود ۹۵ درجه سلسیوس برای پیک دمای احیا می‌شود. این برهم‌کنش بر احیای مس تأثیر معکوس می‌گذارد و ادامه واکنش ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^0$) را دشوارتر می‌سازد که این به نوبه خود ممکن است منجر به تشکیل ذرات مس کوچک‌تر یا پراکندگی بهتر مس بر روی سطح کاتالیست شود. همچنین طبق مشاهدات وانگ^۳ و همکاران [۲۲]، انتقال پیک احیا از دمای پایین به دمای بالاتر می‌تواند ناشی از برهم‌کنش قوی بین اکسید مس و آلومینا باشد. علاوه بر این، هم‌افزایی قوی بین اکسید مس و اکسید روی ممکن است منجر به انتقال پیک احیا از یک دمای بالا به دماهای بالاتر شود. توجه به این نکته حائز اهمیت است که اندازه کوچک بلورک اکسید مس با دمای احیای بالا سازگار است. با توجه به این نتایج، می‌توان گفت که دمای تکلیس ۳۵۰ درجه سلسیوس، دمای بهینه تکلیس برای سنتز کاتالیست $CuO-ZnO-Al_2O_3$ است.

بر دقیقه، دمای راکتور با نرخ حرارت‌دهی ۱۵ درجه سلسیوس در هر دقیقه تا ۷۵۰ درجه سلسیوس بالا رفت و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما باقی ماند تا عمل احیا انجام گیرد. میزان هیدروژن مصرفی هم طی عمل احیا به‌طور مداوم با استفاده از آشکارساز هدایت حرارتی^۱ کنترل شد.

در شکل (۴)، پروفایل‌های H_2 -TPR کاتالیست‌های CZA-1، CZA-2 و CZA-3 به تصویر کشیده شده‌است، اعداد نشان داده شده در داخل شکل، پیک دمای احیا را نشان می‌دهد. با افزایش دمای تکلیس از ۳۰۰ به ۳۵۰ درجه سلسیوس، پیک احیا به سطح دمای بالاتری تغییر می‌کند؛ اگرچه با افزایش بیشتر دمای تکلیس تا ۴۰۰ درجه سلسیوس، پیک دمای احیا اندکی به سطح دمای پایین‌تر منتقل می‌شود. کامسوان^۲ و همکاران [۱۹] بیان کرده‌اند که برهم‌کنش بین مس و اکسیدهای فلزی، دمای احیا را به شدت افزایش می‌دهد که این مطلب در مورد افزایش دمای تکلیس از ۳۰۰ به ۳۵۰ درجه مشهود است. به بیان دیگر با افزایش دمای



شکل ۴. پروفایل‌های احیای برنامه‌ریزی‌شده دمایی کاتالیست‌های CZA-1، CZA-2 و CZA-3.
 Figure 4. Temperature programmed reduction profiles of CZA-1, CZA-2, and CZA-3 catalysts.

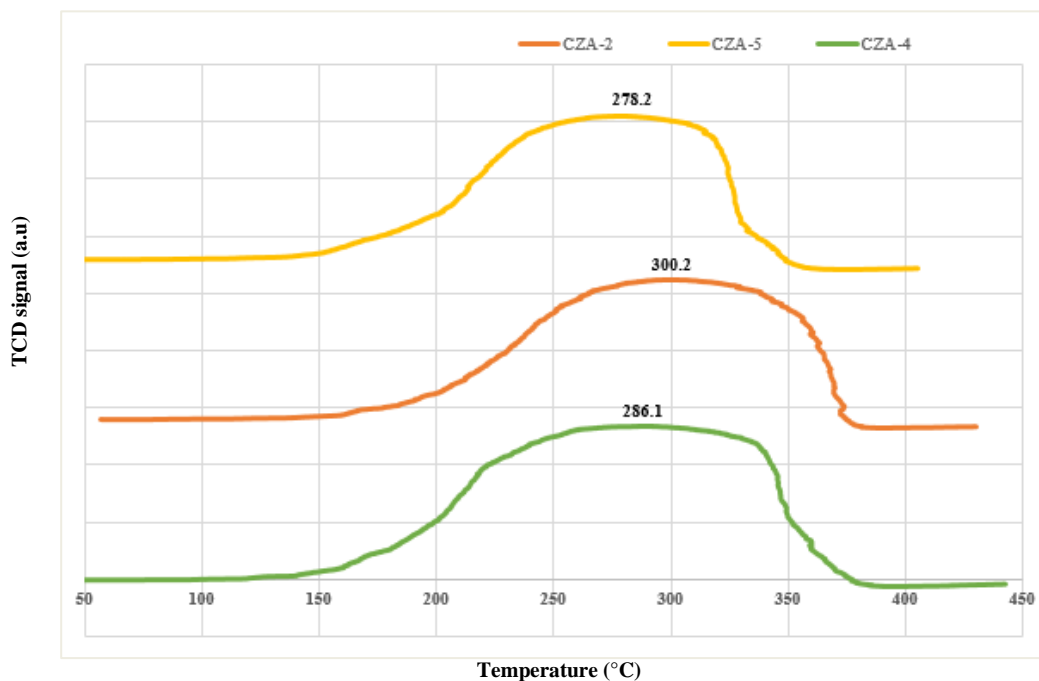
1. Thermal Conductivity Detector

2. Kamsuwan

3. Wang

به‌عنوان جزء فعال برای سنتز متانول است و اگر پیک دیگری هم در کنار همین پیک وجود داشت، به‌معنای این بود که علاوه‌بر اکسید مس، اکسید روی هم احیا شده‌است. هم‌چنین این نکته را باید در نظر گرفت که احیای اکسید روی در دمای ۱۰۲۵ درجه سلسیوس آغاز می‌شود. علاوه‌بر این، جزء فعال بر روی سطح ZnO به‌عنوان پایه کاتالیست، توزیع و پخش شده‌است که اگر اکسید روی هم احیا شود، باعث از بین رفتن پایه و در نتیجه ساختار کاتالیست برای واکنش سنتز متانول می‌شود؛ زیرا برهم‌کنش قوی‌تر بین مس و اکسید روی منجر به فعالیت بالاتری برای کاتالیست می‌شود. در آخر می‌توان گفت که هر چقدر برهم‌کنش بین ذرات مس و اکسیدهای فلزی قوی‌تر باشد، به تبع آن، دمای احیا هم به‌شدت افزایش می‌یابد. طبق گفته آرناس^۱ و همکاران [۳۱]، برهم‌کنش قوی بین مس و اکسید روی به‌طور مؤثری پراکندگی فلز را بهبود می‌بخشد و بر واکنش‌پذیری فاز مس فلزی تأثیر می‌گذارد. بنابراین، هم‌افزایی مس-روی، ممکن است به‌عنوان نیروی محرکه ویژه‌ای برای کاتالیز واکنش سنتز متانول محسوب شود.

در شکل (۵)، پروفایل‌های H₂-TPR کاتالیست‌های CZA-2، CZA-4 و CZA-5 برای بررسی اثر زمان رشد بلور بر روی این پروفایل‌ها، به تصویر کشیده شده‌است. پیداست که با افزایش ۵ ساعته زمان رشد بلور از ۲ به ۷ ساعت، اندکی پیک دمای احیا افزایش می‌یابد، اما با افزایش بیشتر زمان رشد بلور تا ۱۸ ساعت، پیک دمای احیا از ۳۰۰ به ۲۹۱ درجه سلسیوس کاهش می‌یابد. کاهش پیک دمای احیا هنگام افزایش زمان رشد بلور از ۷ به ۱۸ ساعت به دلیل افزایش اندازه بلورک اکسید مس طبق جدول (۱) است. در میان سه کاتالیست بررسی شده در این قسمت، کاتالیست CZA-5 با ۶/۷۴ میلی‌مول هیدروژن به‌ازای هر گرم کاتالیست و CZA-4 با ۷/۸۷ میلی‌مول هیدروژن به‌ازای هر گرم کاتالیست، به ترتیب کمترین و بیشترین میزان مصرف هیدروژن را به خود اختصاص دادند. قابل ذکر است که در تمامی کاتالیست‌ها، دما تا ۷۵۰ درجه سلسیوس بالا برده شده، ولی فقط ذرات اکسید مس قابلیت احیا داشتند و اثری از احیای ذرات اکسید روی و اکسید آلومینیوم مشاهده نشد؛ زیرا فقط یک پیک در پروفایل H₂-TPR هر کاتالیست مشاهده شد که مربوط به احیای اکسید مس به مس

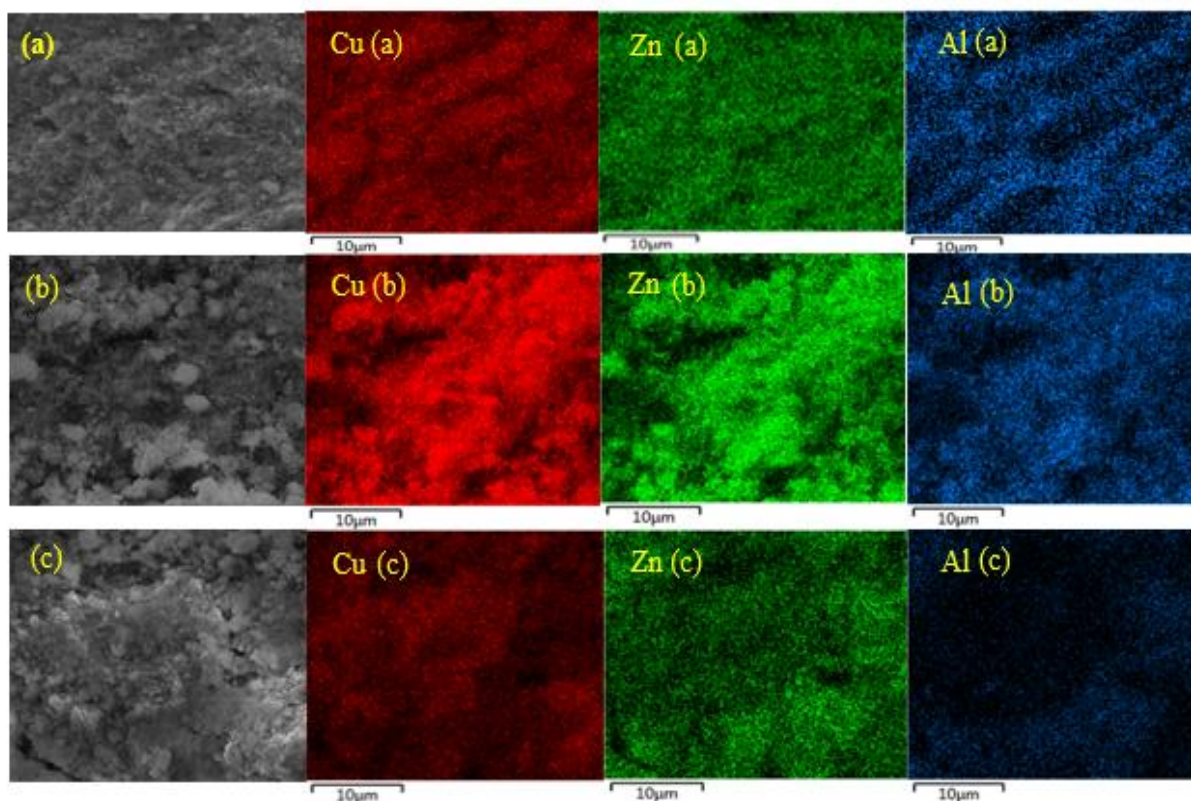


شکل ۵. پروفایل‌های احیای برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست‌های CZA-2، CZA-4 و CZA-5.
Figure 5. Temperature programmed reduction profiles of CZA-2, CZA-4 and CZA-5 catalysts.

بیشتر می‌شود که باعث افزایش فضاهای حفره‌ای می‌شود. بامقایسه ریخت‌شناسی‌های کاتالیست با زمان رشد بلور ۷ ساعت (شکل (۶-a)) و کاتالیست با زمان رشد بلور ۱۸ ساعت (شکل (۶-c))، می‌توان فهمید که Al در شکل (۶-c)، پراکندگی مطلوبی ندارد و به‌صورت یک‌نواخت توزیع نشده‌است. هم‌چنین فضاهای حفره‌ای در کاتالیست CZA-5، (شکل (۶-c))، اندکی زیاد شده‌است. هم‌چنین می‌توان مشاهده کرد که در کناره‌های بالایی کاتالیست CZA-5 ذرات تجمع پیدا کرده‌اند. نکته قابل توجه این که شکل ذرات کاتالیست CZA-2 (شکل (۶-a)) به‌صورت دانه‌ای است، ذرات کاتالیست CZA-3 (شکل (۶-b)) به فرم میله‌ای‌مانند و ذرات کاتالیست CZA-5 (شکل (۶-c)) به‌صورت الیاف یا رشته‌ای در تصاویر FE-SEM دیده شده‌اند.

۴-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی مقیم و نقشه عناصر

شکل (۶)، ریخت‌شناسی کاتالیست‌های CZA-2، CZA-3 و CZA-5 را نشان می‌دهد. بامقایسه شکل (۶-a) و شکل (۶-b)، تأثیر دمای تکلیس و بامقایسه شکل (۶-a) و شکل (۶-c)، تأثیر زمان رشد بلور بر ریخت‌شناسی کاتالیست‌ها مشخص می‌شود. می‌توان مشاهده کرد که پراکندگی Cu به‌عنوان جزء فعال در شکل (۶-a) نسبت به شکل (۶-b) یک‌نواخت‌تر است. هم‌چنین این مطلب در مورد دو فلز دیگر یعنی Zn و Al نیز صادق است و این دو فلز نیز در شکل (۶-a) به‌صورت یک‌نواخت و همگن توزیع شده‌اند. علاوه‌بر این، با افزایش دمای تکلیس از ۳۵۰ درجه (شکل (۶-a)) به ۴۰۰ درجه سلسیوس (شکل (۶-b))، ذرات به یکدیگر می‌چسبند و به‌عبارتی کلوخه‌ای می‌شوند. هم‌چنین تجمع ذرات در بعضی نواحی



شکل ۶. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی مقیم و نقشه عناصری کاتالیست‌های CZA-2 (a)، CZA-3 (b) و CZA-5 (c).

Figure 6. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and elemental map of catalysts for (a) CZA-2 (b) CZA-3 and, (c) CZA-5.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، مجموعه‌ای از کاتالیست‌های Cu-Zn-Al باهدف بررسی تغییر در شرایط دمای تکلیس (۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس) و زمان رشد بلور (۲، ۷ و ۱۸ ساعت) سنتز شدند. با بررسی آنالیزهای گرفته‌شده از این کاتالیست‌ها که شامل XRD، BET، H₂-TPR و FE-SEM است، مشخص شد که دمای تکلیس ۳۵۰ درجه سلسیوس و زمان رشد بلور ۷ ساعت، مقادیر بهینه این دو مشخصه از لحاظ مقایسه شرایط عملیاتی است و در نتیجه کاتالیست CZA-2 بهترین کاتالیست از منظر شرایط ساخت و خواص کاتالیست شناخته شد.

مراجع

- [9] Wang, J., Zhang, G., Zhu, J., Zhang, X., Ding, F., Zhang, A., Guo, X., & Song, C. (2021). CO₂ Hydrogenation to Methanol over In₂O₃-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development. *Journal of ACS Catalysis*, 11: 1406-1423.
- [10] Dasireddy, V. D. B. C., & Likozar, B. (2019). The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. *Journal of Renewable Energy*, 140: 452-460.
- [11] Liu, Y. -M., Liu, J. -T., Liu, S. -Z., Li, J., Gao, Z. -H., Zuo, Z. -J., & Huang, W. (2017). Reaction mechanisms of methanol synthesis from CO/CO₂ hydrogenation on Cu₂O (111): comparison with Cu (111). *Journal of CO₂ Utilization*, 20: 59-65.
- [12] Ren, S., Fan, X., Shang, Z., Shoemaker, W. R., Ma, L., Wu, T., Li, S., Klinghoffer, N. B., Yu, M., & Liang, X. (2020). Enhanced catalytic performance of Zr modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol and DME synthesis via CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, 36: 82-95.
- [13] Bahmani, M., Sahibdel Fard, S. (2009). "Preparation of methanol synthesis catalyst from synthesis gas", *Journal of Petroleum Research*. Vol. 18 - No. 58, pp.55-63, In Persian.
- [14] Raudaskoski, R., Niemela, M. V., & Keiski, R. L. (2007). The effect of aging time on Co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂. *Journal of Topics in Catalysis*, 45: 57-60.
- [15] Fang, D., Liu, Z., Meng, S., Wang, L., Xu, L., & Wang, H. (2005). Influence of aging time on the properties of precursors of CuO/ZnO catalysts for methanol synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 14: 107.
- [16] Huang, C. D., Louisville, K. Y. (1983). US Pat. 4376721, Electric Power Research Institute, Inc. (Palo Alto, California).
- [17] Fujita, S. I., Moribe, S., Kanamori, Y., Kakudate, M., & Takezawa, N. (2001). Preparation of a Coprecipitated Cu/ZnO Catalyst for the Methanol Synthesis from CO₂: Effects of the Calcination and Reduction Conditions on the catalytic Performance. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 207: 121-128.
- [18] Liang, B., Ma, J., Su, X., Yang, C., Duan, H., Zhou, H., Deng, S., Li, L., & Huang, Y. (2019). Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58: 9030-9037.
- [1] Dudley, B., (2019). "BP Statistical Review of World Energy", 68th edition, BP p.l.c., London.
- [2] Tackett, B. M., Gomez, E., & Chen, J. G. (2019). Net Reduction of CO₂ via Its Thermocatalytic and Electrocatalytic Transformation Reactions in Standard and Hybrid Processes. *Journal of Nature Catalysis*, 2: 381-386.
- [3] Olah, G. A., Goepfert, A., Prakash, G. K. S., (2018). "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy", Third edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 387-390.
- [4] Kothandaraman, J., Goepfert, A., Czaun, M., Olah, G. A., & Prakash, G. K. S. (2016). Conversion of CO₂ from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 138: 778-781.
- [5] Olah, G. A., Goepfert, A., & Prakash, G. K. S. (2009). Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: from Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *Journal of Organic Chemistry*, 74: 487-498.
- [6] Ara, A., Atashi, H. (2011). "Choosing a more accurate equation of state and kinetic relationship for methanol synthesis reactor simulation", *Iranian Chemical Engineering Journal*. Vol. 10, No. 56, pp.26-42, In Persian.
- [7] Kazemi, M. R., Dehghani, M. R., Hajilari, M. (2011). "Simulating the methanol production process and determining the optimal process conditions", *Iranian Chemical Engineering Journal*. Vol. 9, No. 53, pp.76-86, In Persian.
- [8] Ogden, J. M. (1999). "Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure," *Annual Review of Energy and the Environment*, 24, 227-279.

- [19] Kamsuwan, T., Krutpijit, C., Praserthdam, S., Phatanasri, S., Jongsomjit, B., & Praserthdam, P. (2021). Comparative study on the effect of different copper loading on catalytic behaviors and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts toward CO and CO₂ hydrogenation. *Journal of Heliyon*, 7: 1-10.
- [20] Angelo, L., Kobl, K., Tejada, L. M. M., Zimmermann, Y., Parkhomenko, K., & Roger, A. -C. (2015). Study of CuZnMO_x oxides (M = Al, Zr, Ce, Ce-Zr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol. *Journal of Comptes Rendus Chimie*, 18: 250-260.
- [21] Jun, K. -W., Shen, W. -J., Rama Rao, K. -S., & Lee, K.-W. (1998). Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 174: 231-238.
- [22] Wang, J., & Zeng, C. (2005). Al₂O₃ effect on the Catalytic Activity of Cu-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 14: 156-162.
- [23] Velu, S., Suzuki, K., Okazaki, M., Kapoor, M. P., Osaki, T., & Ohashi, F. (2000). Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl (Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation. *Journal of Catalysis*, 194: 373-384.
- [24] Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Porta, P., Cioci, F., & Lavecchia, R. (1996). Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 137: 327-348.
- [25] Wang, L., Yang, L., Zhang, Y., Ding, W., Chen, S., Fang, W., & Yang, Y. (2010). Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas. *Journal of Fuel Processing Technology*, 91: 723-728.
- [26] Wan, H., Wang, Z., Zhu, J., Li, X., Liu, B., Gao, F., Dong, L., & Chen, Y. (2008). Influence of CO pretreatment on the activities of CuO/γ-Al₂O₃ catalysts in CO + O₂ reaction. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 79: 254-261.
- [27] Zhang, X., Zhong, L., Guo, Q., Fan, H., Zheng, H., & Xie, K. (2010). Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in liquid phase methanol synthesis. *Journal of Fuel*, 89: 1348-1352.
- [28] Kowalik, P., Próchniak, W., Konkol, M., & Borowiecki, T. (2012). The quantitative description of the effects of cesium doping on the activity and properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in low-temperature water-gas shift. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 423-424: 15-20.
- [29] Ren, H., Xu, C.-H., Zhao, H.-Y., Wang, Y.-X., Liu, J., & Liu, J.-Y. (2015). Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/γ-Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28: 261-267.
- [30] Bahmani, M., Farahania, B. V., & Sahebdehfar, S. (2016). Preparation of high performance nano-sized Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst via aluminum hydrous oxide sol. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 520: 178-187.
- [31] Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2008). Solidstate interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 350: 16-23.