

مدلسازی سینتیک هیدروژن دار کردن کربن دی اکسید به کمک کاتالیست زئولیتی Ni / Na-Y به عنوان مرحله کلیدی چرخه بازیابی پویای کربن دی اکسید

مرتضی سهرابی*⁺، سید جاوید روئیائی، آذر شعبانی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: در حال حاضر حذف گاز گلخانه ای کربن دی اکسید از هوا مورد توجه بسیاری از فعالان حفظ محیط زیست قرار دارد. در این راستا واکنش هیدروژن دار کردن کربن دی اکسید و تبدیل آن به متان و آب می تواند بسیار مؤثر بوده و از نظر زیست محیطی دارای اهمیت باشد. متان تولیدی از این واکنش می تواند در پیل های سوختی و یا توربین های گازی مورد استفاده قرار گرفته و بخشی از نیروی به دست آمده برای آبکافت آب و تولید دوباره ی هیدروژن به کار رود (چرخه بازیابی پویای کربن دی اکسید یا CCR). روشن است که اجرای این چرخه و طراحی تجهیزات لازم، نیاز به مطالعات گسترده دارد. در این مطالعه، ابتدا یک کاتالیست مناسب از طریق تلقیح نیکل بر روی پایه زئولیت Na-Y آماده شده و ویژگی های فیزیکی آن بررسی شد. سپس به منظور بهینه سازی شرایط انجام آزمایش ها، روش طراحی تاگوچی به کار رفت. واکنش در یک راکتور بستر ثابت کاتالیستی انجام گرفت و شرایط بهینه فرآیند به این ترتیب مشخص شد: درصد نیکل موجود در کاتالیست ۳٪، دما ۳۳۰ درجه سانتی گراد، فشار ۲۰ بار و نسبت مولی کربن دی اکسید به هیدروژن در خوراک راکتور ۶۵/۳۵. همچنین مطالعات سینتیکی واکنش تبدیل کربن دی اکسید به متان به کمک کاتالیست سنتز شده صورت گرفت و مدل سینتیکی مناسب و ضریب های آن تعیین شد.

واژه های کلیدی: هیدروژن دار کردن، کربن دی اکسید، متان، CCR، سنتز کاتالیست Ni/Na-Y، بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، مدلسازی سینتیکی.

KEY WORDS: Hydrogenation, Carbon dioxide, Methane, CCR, Synthesis of Ni/Na-Y zeolite catalyst, Optimization of operating parameters, Kinetic modeling.

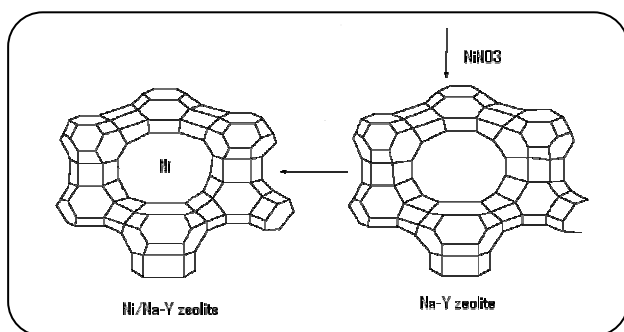
مقدمه

انجام می شود. تبدیل کربن دی اکسید به مواد سوختی یکی از راه های ممکن برای کاهش انتشار آن در محیط می باشد [۱]. در راستای تحقق این امر، واکنش هیدروژن دار کردن کربن دی اکسید و تبدیل آن به متان و آب دارای اهمیت است. این واکنش از لحاظ اقتصادی

امروزه بسیاری از کشورها تلاش های قابل توجهی را برای حذف گازهای گلخانه ای به ویژه کربن دی اکسید به عمل می آورند که گزارش این اقدام ها و همچنین اتخاذ تصمیم های تازه در همایش های محیط زیست مانند همایش کپنهاک در سال ۲۰۰۹ میلادی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: sohrabi@aut.ac.ir



شکل ۱- چگونگی قرار گرفتن نیکل در حفره های زئولیت Na-Y.

زئولیت Na-Y به عنوان یک پایه مناسب برای کاتالیست نیکل تشخیص داده شد. در نتیجه کاتالیست زئولیتی Ni/Na-Y سنتز شد. در مرحله بعد بهینه سازی شرایط عملیاتی واکنش انجام شد و مطالعه های سینتیکی تبدیل کربن دی اکسید به متان در مجاورت این کاتالیست صورت گرفت.

بخش تجربی

ساخت کاتالیست

چنانکه ذکر شد در این مطالعه کاتالیست نیکل بر پایه زئولیت Na-Y مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بهینه سازی رفتار و دستیابی به فرمول بندی مناسب، سه نوع کاتالیست با درصد های مختلف نیکل بر روی پایه زئولیت تهیه شد. نیکل باروش تلقیح^(۲) بر روی زئولیت نشانده شد.

بر اساس این روش محلول نیکل نیترات در آب با درصد معین با ذرات میکرومتری زئولیت مخلوط شده و در یک دستگاه تبخیرکن دوار قرار داده شد. دستگاه در ۸۰ درجه سانتی گراد و در ۱۵۰ دور در دقیقه تنظیم شده و به مدت دوساعت و با استفاده از جریان برگشتی^(۳) عمل کرد تا آب موجود در محلول به طور کامل تبخیر شد. جامد باقی مانده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت در کوره تکلیس شد. تکلیس به منظور خروج مواد زیادی و استحکام پیوندی نمونه انجام شد. در شکل های ۲ تا ۴ پاره ای از ویژگی های کاتالیست نیکل بر پایه زئولیت دیده می شود

به طوری که از تصویرهای SEM کاتالیست دیده می شود قطر ذرات نیکل درون حفره های زئولیت بین ۱۰۰ تا حداکثر ۱۷۰ نانومتر است و بنابراین اندازه کاتالیست نیکل در آستانه ابعاد یک نانوذره قرار دارد.

و زیست محیطی ارزشمند بوده و دارای برتری های فراوان می باشد. به این منظور چرخه بازیافت کاتالیستی کربن دی اکسید (CCR)^(۱) مطرح شده است [۲]. انتظار می رود که تبدیل شیمیایی، در طولانی مدت روشی فراگیر نه تنها در مورد کاهش کربن دی اکسید بلکه راه حلی مناسب جهت رفع برخی از تنگناهای انرژی باشد.

استفاده از کربن دی اکسید در این واکنش، علاوه بر حذف این گاز از هوا و نیز از گازهای زاید صنعتی، سبب کاهش وابستگی به نفت و گاز طبیعی برای تولید هیدروکربن ها می شود [۱]. محصول اصلی واکنش احیاء کربن دی اکسید به متان است که می تواند در پیل های سوختی و یا توربین های گازی برای تولید برق به کار رود. هم چنین از متان برای تولید مواد شیمیایی با ارزش دیگر بهره می برند. در این چرخه از الکترولیز آب تولید شده با استفاده از بخشی از انرژی به دست آمده، می توان هیدروژن مورد نیاز برای انجام واکنش هیدروژن دار کردن را تأمین کرد.

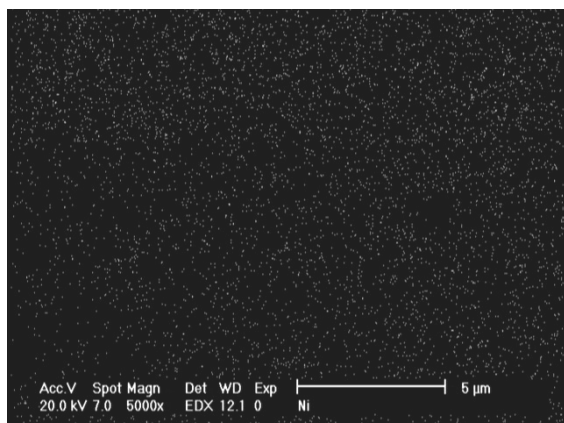
کاتالیست های بسیاری برای احیاء کربن دی اکسید به متان مورد استفاده قرار گرفته است که از آن میان می توان به کاتالیست آهن - پتاسیم روی پایه آلومینا [۳]، مس - وانادیوم بر پایه ۷- آلومینا [۴] کمپلکس روتنیوم دی هیدرات [۵] و کاتالیست های متنوع دیگر حاوی آهن [۶] اشاره کرد. تعدادی از این کاتالیست ها تا حدودی گران قیمت می باشند. همچنین کاتالیست های حاوی آهن به دلیل شرایط مناسب واکنش بر اساس فرآیند فیشر - تروپیش سبب تشکیل هیدروکربن های مختلف می شوند. اما یکی از مناسب ترین کاتالیست های به کار رفته برای هیدروژناسیون کربن دی اکسید، نیکل است [۹ - ۷]. از برتری های این کاتالیست می توان به فراوانی، بهای پایین و عدم فعالیت کاتالیستی آن در واکنش های شیفته گاز و فیشر - تروپیش اشاره کرد [۱۰]. اما برای بهبود خواص کاتالیستی نیکل نیاز به یک پایه مناسب نظیر زئولیت ها است. زئولیت ها انواعی از آلومینو سیلیکات های هیدراته کریستالی و دارای عنصرهایی از گروه های یک و دو اصلی جدول تناوبی شامل سدیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریم می باشند [۱۱]. شبکه زئولیت از نظر ساختاری تشکیل شده از چهارچوبی آلومینو سیلیکاتی و دارای یک شبکه سه بعدی از چهاروجهی های SiO_4 و AlO_4 است که به وسیله اتم های اکسیژن به هم متصل شده اند طوری که هیچ اکسیژن غیر مشترکی موجود نمی باشد [۱۲].

بر اساس مطالعه ها و آزمایش های انجام شده در این بررسی،

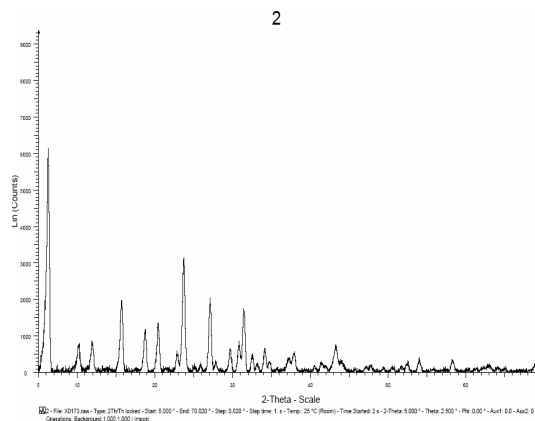
(۱) Catalytic CO₂ recycle (CCR)

(۲) Impregnation

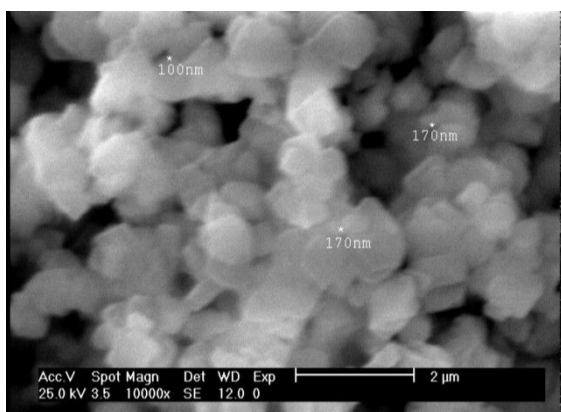
(۳) Reflux



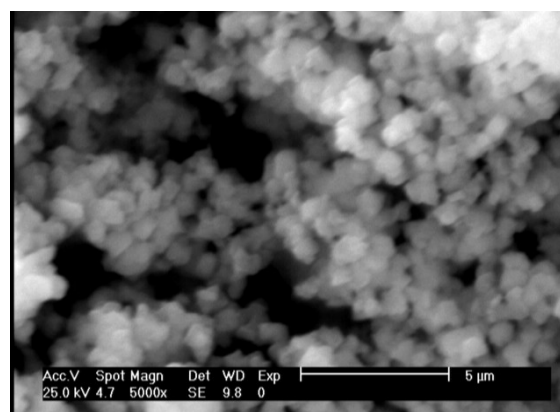
شکل ۳- آنالیز WDX توزیع نیکل بر پایه زئولیت Na-Y از طیف WDX مشاهده می شود که ذرات نیکل به صورت تقریباً یکنواخت بر روی پایه زئولیتی توزیع شده است.



شکل ۲- طیف XRD مربوط به کاتالیست حاوی ۳٪ نیکل در طیف XRD (گستره ۲θ) کاتالیست (شکل ۲) قله ظاهر شده در ۴۴/۵۴ درجه مربوط به فلز نیکل است [۱۳].



(ب)



(الف)

شکل ۴ (الف) و (ب) - نمودارهای SEM مربوط به کاتالیست حاوی ۳٪ نیکل.

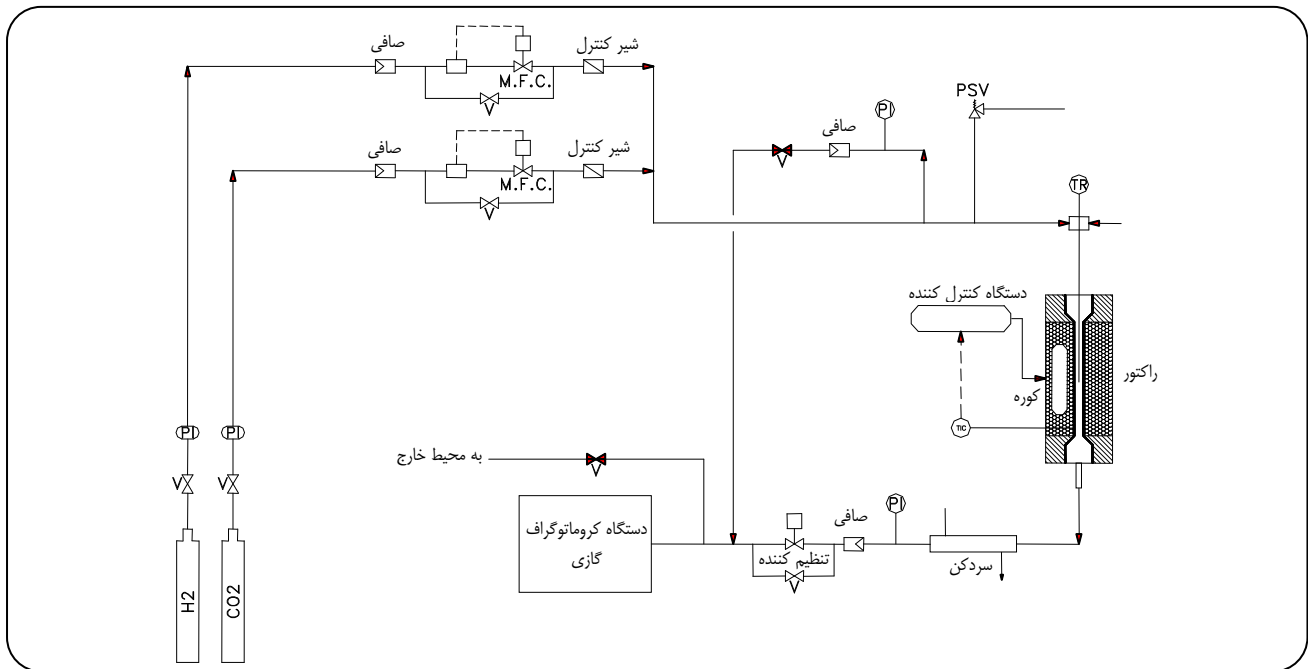
به یک دستگاه کروماتوگرافی گازی که به صورت مستقیم به راکتور اتصال داشت فرستاده می شد. شمای کلی سیستم در شکل ۵ دیده می شود.

دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده مدل ۶۸۹۰ Agilent بود که به صورت مستقیم به راکتور اتصال داشت و قسمتی از گاز خروجی از راکتور وارد آن می شد. در این دستگاه از یک ستون لوله موئین (HP-Plot Q) با قطر ۰/۵۳ میلی متر استفاده شد. گاز حامل نیتروژن بود و آشکار ساز TCD به کار رفت. گازهای خروجی از ستون کروماتوگراف به ترتیب هیدروژن، متان، کربن دی اکسید و آب بودند. مشخصات ستون در جدول ۱ ارایه شده است.

راکتور و روش تجزیه گازهای خروجی

در مدل سازی سینتیکی واکنش از یک راکتور بستر ثابت استفاده شد. این راکتور از یک لوله استوانه ای شکل دارای قطر داخلی ۱/۶ سانتی متر و ارتفاع ۷۰ سانتی متر تشکیل شده بود. دمای راکتور به کمک یک ژاکت الکتریکی مجهز به یک کنترل کننده PID در دمای مورد نظر تنظیم می شد. حسگر این کنترل کننده، یک ترموکوپل بود که درون یک چاه حرارتی در قسمت مرکزی راکتور قرار داشت و می توانست جابه جا شود و در ناحیه کاتالیست قرار گیرد. به این ترتیب امکان تنظیم دقیق دمای بستر کاتالیست فراهم می شد. فشار سیستم نیز توسط یک سیستم فشار معکوس^(۱) قابل تنظیم بود. فاز گاز خروجی از راکتور برای تجزیه

(۱) Back pressure



شکل ۵ - شمای کلی سامانه آزمایشی.

نتیجه‌ها و بحث

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی

به منظور تعیین تعداد آزمایش‌های مورد نیاز و مشخص کردن شرایط عملیاتی بهینه از روش طراحی آزمایش تاگوجی استفاده شد. در این بررسی چهار عامل اساسی فرآیند یعنی درصد نیکل بر روی پایه زئولیت، دما، فشار و ترکیب خوراک ورودی به راکتور با سه سطح مختلف در نظر گرفته شده و اثر آنها بر میزان تولید متان مطالعه شد.

در این بررسی از یک راکتور بستر ثابت استفاده شد. در هر نوبت آزمایش، ۲٫۵ گرم کاتالیست در راکتور بارگذاری شده و ابتدا با مخلوطی از گازهای هیدروژن و نیتروژن به نسبت ۸۰/۲۰ به مدت ۲ ساعت و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد احیا شد و سپس خوراک گازی به درون راکتور هدایت شد. براساس طراحی تاگوجی، ۹ دسته آزمایش صورت گرفت. افزایش مقدار کاتالیست به بیش از ۲٫۵ گرم تأثیر قابل توجهی بر میزان تولید متان نداشت. همچنین کنترل دما به علت زیاد شدن ارتفاع بستر کاتالیست با مشکلاتی مواجه می‌شد. شرایط عملیاتی به کار رفته براساس طراحی تاگوجی و نتیجه‌های آزمایش‌ها در جدول شماره ۲ آورده شده است. همانطور که گفته شد تابع هدف در روش تاگوجی، درصد مولی متان تولید شده بود. از تجزیه و تحلیل نتیجه‌ها دیده می‌شود

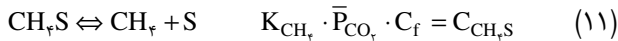
جدول ۱- مشخصات ستون دستگاه کروماتوگرافی گازی.

دمای مجاز	حداکثر ۲۷۰ °C
ساختار	ترکیبی از سیلیکا با پوشش پلی‌امید

جدول ۲- نتیجه‌های به دست آمده از طراحی تاگوجی.

شماره آزمایش	Ni (%)	T (°C)	P (bar)	CO ₂ /H ₂	CH ₄ # (mole%)
۱	۳	۲۵۰	۵	۳۵٫۶۵	۰٫۵۰
۲	۳	۳۰۰	۱۵	۵۰٫۵۰	۱٫۶۰
۳	۳	۳۳۰	۲۰	۶۵٫۳۵	۴٫۱۰
۴	۷	۲۵۰	۱۵	۶۵٫۳۵	۰٫۲۵
۵	۷	۳۰۰	۲۰	۳۵٫۶۵	۰٫۲۰
۶	۷	۳۳۰	۵	۵۰٫۵۰	۰٫۹۰
۷	۱۰	۲۵۰	۲۰	۵۰٫۵۰	۰٫۶۰
۸	۱۰	۳۰۰	۵	۶۵٫۳۵	۰٫۶۲
۹	۱۰	۳۳۰	۱۵	۳۵٫۶۵	۰٫۸۸

میانگین حداقل ۵ آزمایش با انحراف استاندارد ۵ تا ۱۰ درصد



$$-r = k \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}^* \cdot C_{\text{CO}_2\text{S}} \quad (12)$$

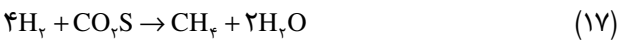
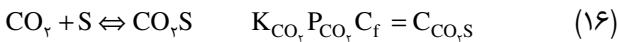
$$C_{\text{CH}_4\text{S}} + C_f + C_{\text{H}_2\text{S}} + C_{\text{CO}_2\text{S}} = 1 \quad (13)$$

$$C_f = \frac{1}{(1 + K_{\text{H}_2} \bar{P}_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} \bar{P}_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4})} \quad (14)$$

$$-r = \frac{k \cdot K_{\text{H}_2}^* \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot \bar{P}_{\text{H}_2}^* \cdot \bar{P}_{\text{CO}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2} \bar{P}_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} \bar{P}_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4})^2} \quad (15)$$

در صورت اندک بودن فشار جزئی متان در مخلوط واکنش، مکانیسم فوق، به شکل مکانیسم ۱ درخواهد آمد.

مکانیسم ۳



$$-r = k \bar{P}_{\text{H}_2}^* C_{\text{CO}_2\text{S}} \quad (18)$$

$$C_f + C_{\text{CO}_2\text{S}} = 2 \quad (19)$$

$$C_f = \frac{1}{(1 + K_{\text{CO}_2} \bar{P}_{\text{CO}_2})} \quad (20)$$

$$-r = \frac{k \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot \bar{P}_{\text{H}_2}^* \cdot \bar{P}_{\text{CO}_2}}{k \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot \bar{P}_{\text{CO}_2}} \quad (21)$$

در این رابطه‌ها، s مکان فعال کاتالیست است.

برای انجام آزمایش‌های سینتیکی، با کاهش مقدار کاتالیست به ۲ گرم، راکتور بستر ثابت به حالت دیفرانسیلی مورد استفاده قرار گرفت. واکنش در سه دمای ۳۱۰، ۳۳۰، ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و در هر دما ۳ جریان خوراک با شدت‌های ۶۰، ۱۰۰ و ۱۴۰ سانتی‌متر مکعب در دقیقه به کار رفت. پس از پایا شدن سیستم، تجزیه گاز خروجی از راکتور برای به دست آوردن میزان تبدیل و تعیین سرعت واکنش انجام شد. با توجه به دیفرانسیلی بودن راکتور، سرعت متوسط واکنش بر اساس معادله زیر به دست آمد [۱۴].

$$(-r_A)_{\text{ave}} = \frac{F_{A_0} (X_{A_{\text{out}}} - X_{A_{\text{in}}})}{W} = \frac{F_{A_{\text{in}}} - F_{A_{\text{out}}}}{W} \quad (22)$$

نتیجه‌های آزمایش‌های سینتیکی در جدول‌های ۴ تا ۶ آورده شده‌است.

جدول ۳- شرایط عملیاتی بهینه.

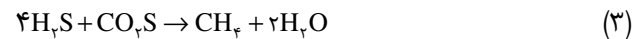
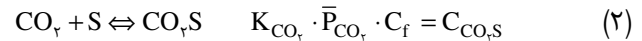
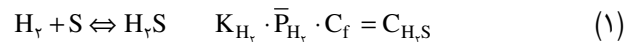
شرایط کاتالیست	Ni (%)	T (°C)	P (bar)	CO ₂ / H ₂
Ni/Na-Y	۳	۳۳۰	۲۰	۶۵ / ۳۵

که کاتالیست متشکل از ۳ درصد نیکل بر پایه زئولیت منجر به بالاترین میزان تولید متان شده است. همچنین افزایش دما دارای اثر مثبت بر تولید فراورده بوده است. تابع هدف با افزایش فشار از ۵ تا ۲۰ بار تا حدودی افزایش یافته است. از بررسی تغییرات ترکیب خوراک یا نسبت مولی CO₂ / H₂ دیده می‌شود که با بالا رفتن میزان CO₂ در خوراک، متان تولیدی نیز افزایش داشته است. در جدول شماره ۳ شرایط عملیاتی بهینه ارایه شده است.

مکانیسم و سینتیک واکنش

برای تدوین مدل سینتیکی واکنش تبدیل کربن دی اکسید به متان، سه مکانیسم مختلف بر اساس فرمول بندی لانگمویر - هینشلوود^(۱) به صورت زیر در نظر گرفته شد:

مکانیسم ۱



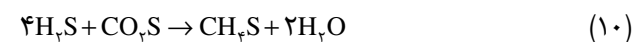
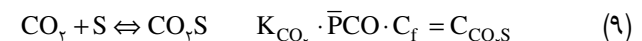
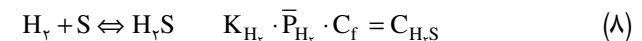
$$-r = k \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}^* \cdot C_{\text{CO}_2\text{S}} \quad (4)$$

$$C_f + C_{\text{H}_2\text{S}} + C_{\text{CO}_2\text{S}} = 1 \quad (5)$$

$$C_f = \frac{1}{(1 + K_{\text{H}_2} \bar{P}_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} \bar{P}_{\text{CO}_2})} \quad (6)$$

$$-r = \frac{k \cdot K_{\text{H}_2}^* \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot \bar{P}_{\text{H}_2}^* \cdot \bar{P}_{\text{CO}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2} \bar{P}_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} \bar{P}_{\text{CO}_2})^2} \quad (7)$$

مکانیسم ۲



(۱) Langmuir-Hinshelwood

جدول ۴- انجام واکنش در دمای ۳۱۰ °C.

شدت جریان حجمی خوراک (cm ³ /min)	r _{exp} (mol / g catalyst.min)	P _{H₂} (bar)	P _{CO₂} (bar)
۶۰	۱,۴۶ × ۱۰ ^{-۵}	۱۱,۵۹	۸,۳۷
۱۰۰	۸,۳۷ × ۱۰ ^{-۵}	۸,۶۵	۱۱,۰۵
۱۴۰	۸,۶۲ × ۱۰ ^{-۵}	۷,۹۷	۹,۹۸

جدول ۵- انجام واکنش در دمای ۳۳۰ °C.

شدت جریان حجمی خوراک (cm ³ /min)	r _{exp} (mol / g catalyst)	P _{H₂} (bar)	P _{CO₂} (bar)
۶۰	۵,۳۸ × ۱۰ ^{-۵}	۹,۷۴	۱۰,۰۱
۱۰۰	۱,۱۲ × ۱۰ ^{-۴}	۸,۵۴	۱۱,۰۵
۱۴۰	۱,۰۷ × ۱۰ ^{-۴}	۸,۵۵	۱۱,۱۷

جدول ۶- انجام واکنش در دمای ۳۵۰ °C.

شدت جریان حجمی خوراک (cm ³ /min)	r _{exp} (mol / g catalyst.min)	P _{H₂} (bar)	P _{CO₂} (bar)
۶۰	۸,۶۷ × ۱۰ ^{-۵}	۹,۳۹	۱۰,۱۷
۱۰۰	۱,۴۶ × ۱۰ ^{-۴}	۸,۸۶	۱۰,۶۴
۱۴۰	۲,۸۷ × ۱۰ ^{-۴}	۹,۶۷	۹,۷۵

جدول ۷- پارامترهای سینتیکی مکانیسم شماره ۱.

T(°C)	k (mol/g catalyst. min)	K _{H₂} (bar) ⁻¹	K _{CO₂} (bar) ⁻¹
۳۱۰	۰,۰۰۵۲	۱,۰۰	۱,۰۰
۳۳۰	۰,۰۰۸۷	۰,۵۰	۰,۵۰
۳۵۰	۰,۰۱۰۰	۰,۲۸	۰,۲۱

وابستگی این ضرایب به دما را می توان با رابطه های زیر نشان داد:

$$k = e^{\frac{-5898}{T} + 4.92} \quad (\text{mole/g catalyst. min}) \quad [T = K] \quad (23)$$

$$K_{H_2} = e^{\frac{57.00}{T} - 9.8} \quad (\text{bar})^{-1} \quad [T = K] \quad (24)$$

$$K_{H_2} = e^{\frac{7195}{T} - 17.34} \quad (\text{bar})^{-1} \quad [T = K] \quad (25)$$

پارامترهای سینتیکی این سه مکانیسم با استفاده از نتیجه های تجربی و کاربرد روش نیوتون - رافسون به کمک نرم افزار Solver به دست آمد اما مشخص شد که پاره های از پارامترهای مربوط به مکانیسم های ۲ و ۳ دارای مقادیرهای غیرقابل قبول می باشند در حالی که چنین وضعی در مورد پارامترهای مکانیسم شماره ۱ مشاهده نشد. در نتیجه ضریب های سینتیکی این مکانیسم با این روش و در سه دمای ۳۱۰، ۳۳۰ و ۳۵۰ درجه سانتی گراد محاسبه شد که در جدول ۷ ارایه شده است.

نتیجه گیری

پارامترهای مربوط به مکانیسم شماره ۱ از روندی منطقی پیروی می کند در نتیجه این مکانیسم به عنوان یک مکانیسم قابل قبول انتخاب شده و ضریب های سینتیکی آن به صورت توابعی از دما ارایه شد. به طور کلی می توان به این نتیجه رسید که هیدروژن دار کردن کربن دی اکسید و استفاده از متان حاصل در یک توربین گازی یا پیل سوختی و اختصاص دادن قسمتی از توان کسب شده به آبکافت آب، می تواند چرخه ای را تشکیل دهد که با به کارگیری گاز کربن دی اکسید، انرژی مکانیکی به دست آید.

بررسی نتیجه های به دست آمده نشان می دهد که کاتالیست تهیه شده با روش تلقیح نیکل بر روی پایه زئولیت Na-Y، کاتالیست مناسبی برای واکنش هیدروژن دار کردن کربن دی اکسید می باشد. تعیین میزان مناسب نیکل در کاتالیست و نیز چگونگی بررسی واکنش به کمک روش طراحی تاگوچی انجام گرفت و شرایط عملیاتی بهینه مشخص شد. مدل سینتیکی واکنش براساس سه مکانیسم پیشنهادی و به کمک یک راکتور دیفرانسیلی مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای سینتیکی مکانیسم ها با استفاده از نتیجه های تجربی و کاربرد روش نیوتون - رافسون به کمک نرم افزار Solver به دست آمد اما ملاحظه شد که تنها

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱۲/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۴/۲۸

مراجع

- [1] <http://www.wvcoal.com/> (2009).
- [2] Ralston J., Fareid E., Catalytic CO₂ Recycle (CCR) Technology", *Mega Symposium*, August 25, USA (2008).
- [3] Choi P.H., Hydrogenation of Carbon Dioxide Over Alumina Supported Fe-K catalysts, *Catalysis Letters*, **40**, p. 115 (1996).
- [4] Zhang Y., Fei J., Yu Y., Zheng, Xi, Study of CO₂ Hydrogenation over Cu-V/ γ -Al₂O₃ Catalyst, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **16**, p. 12 (2007).
- [5] Urakawa A., Jutz F., Laurency G., Baiker A., Carbon Dioxide Hydrogenation Catalyzed by a Ruthenium Dihydride: A DFT and High-Pressure Spectroscopic Investigation, *Chemistry - A European Journal*, **13**, p. 3886 (2007).
- [6] Dorner R.W., Effects of Loading and Doping on Iron-Based CO₂ Hydrogenation Catalysts, Naval Research Laboratory, Chemistry Division, Washington, DC, USA, *Project Report No. NRL/MR/6 180-09-9200*, August (2009).
- [7] Lapidus A.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Tishkova L.A., Agafonov Yu. A., Myshenkova T.N., The Mechanism of Carbon Dioxide Hydrogenation on Copper and Nickel Catalysts, *Petroleum Chemistry*, **47**, p. 75 (2007).
- [8] Vesselli E., De Rogatis L., Carbon Dioxide Hydrogenation on Ni (110), *J.Am.Chem.Soc.*, **130**, p. 11417 (2008).
- [9] Habazaki H., Yamasaki M., Zhang B.P., Kawashima A., Kohno S., Takai and Hashimoto T.K., Co-Methanation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Supported Nickel and Cobalt Catalysts Prepared from Amorphous Alloys, *Applied Catalysis A: General*, **172**, p.131 (1998).
- [10] Luengnaruemitchai A., Kaengsilalai A., Activity of Different Zeolite-Supported Ni Catalysts for Methane Reforming with Carbon Dioxide, *Chem. Eng. J.* **144**, p. 96 (2008).

- [11] Salavati-Niasari M., Selective Oxidation of Cyclohexene to Di-2-Cyclohexenylether by Host (Nanocavity of Zeolite -Y) / Guest (Manganese(II) Complexes with 12- and 14-Membered Tetraazaz Tetraone Macrocyclic Complexes) Nanocomposite Materials (HGNM), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **272**, p. 249 (2007).
- [12] Caro J., Noack M., Kolsch P., Schafer R., Zeolite Membranes-State of Their Development and Perspective, *Microporous and Mesoporous Materials*, **38**, p. 3 (2000).
- [13] M. Bhaskaran M., Sriram S., Perova T.S., Ermakov V., Thorogood G.J., Short K.T., Holland A. S., *In situ* Micro-Raman Analysis and X-Ray Diffraction of Nickel Silicide Thin Films on Silicon, *J. Micron*, **40**, p. 89 (2009).
- [14] Levenspiel Octave, "Chemical Reaction Engineering", 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., NY, p. 397 (1999).