

# تبدیل فتوکاتالیستی گاز کربن دی‌اکسید به مواد شیمیایی

## با ارزش و سوخت‌های هیدروکربنی

سوگل یزدانی<sup>۱</sup>، شیوا سالم<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

پیام‌نگار: salem@che.uut.ac.irs

### چکیده

امروزه به دلیل افزایش مشکلات ناشی از پدیده گرمایش جهانی، روش‌های زیادی به وسیله پژوهشگران برای کاهش گاز آلاینده کربن دی‌اکسید ارائه شده است. فرایندهای جذب و ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید (CCS) و یا تبدیل کربن دی‌اکسید به محصولات مفید از این روش‌ها است. در این میان فرایندهای تبدیل فتوکاتالیستی  $CO_2$  به مواد شیمیایی با ارزش و سوخت‌های هیدروکربنی علاوه بر کاستن نگرانی‌ها برای انباشت این گاز آلاینده، مسیر تازه‌ای را برای تولید ترکیبات مشتق از گاز کربن دی‌اکسید ایجاد کرده است. در این مقاله مروری، نخست به طور خلاصه فناوری‌های تبدیل کربن دی‌اکسید، و سپس اصول تبدیل فتوکاتالیستی آن بررسی شده است. هدف اصلی این مقاله بررسی اثر کاهنده‌ها از میان عوامل متعدد مؤثر در تبدیل فتوکاتالیستی  $CO_2$  است؛ بنابراین اثر کاهنده‌های مختلف همچون آب مایع، بخار آب و گاز هیدروژن بر میزان تبدیل کربن دی‌اکسید و چگونگی توزیع محصولات، بررسی شده است. نتایج این مطالعه گویای آن است که عوامل کاهنده مختلف، مسیرهای واکنش متفاوتی را طی می‌کنند و در نهایت منجر به تولید محصولات متنوع همچون متانول، متان، فرمیک اسید، فرم آلدهید و کربن مونوکسید می‌شوند. در ادامه برای ایجاد شرایط مطلوب هدایت واکنش به سمت توزیع محصول مورد نظر با بازده هرچه بیشتر، واکنش‌های انجام‌شده در حضور این سه عامل کاهنده با یکدیگر مقایسه شده است. انتخاب‌پذیری واکنش تبدیل در حضور آب مایع نسبت به متانول بیشتر است و متانول با نرخ بیشتری تولید می‌شود؛ در حالی که بیشتر محصول واکنش‌های کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در فاز گازی و در حضور بخار آب، گاز هیدروژن، گاز متان و کربن مونوکسید است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۲۱

شماره صفحات: ۶۵ تا ۸۱

**کلیدواژه‌ها:** کربن دی‌اکسید،

تبدیل فتوکاتالیستی، عوامل

کاهنده،  $TiO_2$ ، سوخت‌های

هیدروکربنی، متانول

### ۱. مقدمه

این گازها، کربن دی‌اکسید است که پرتوهای موج بلند را در جو زمین محبوس کرده و باعث پدیده مخرب گرمایش جهانی<sup>۱</sup> می‌شود. گرمایش جهانی یا به عبارتی افزایش طبیعی میانگین دمای هوای

از عوامل مهم تغییر اقلیم جهان، گازهای گلخانه‌ای است. مهم‌ترین

1. Global Warming

\* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، گروه مهندسی شیمی

اتمسفر ناشی از اثر گلخانه‌ای، آثاری بالقوه برای کره زمین و سلامت انسان‌ها به دنبال دارد. تحقیقات دانشمندان نشان می‌دهد طی هفتاد سال گذشته میانگین دمای هوا در نزدیکی سطح زمین،  $0.8$  درجه سلسیوس افزایش یافته است. IPCC<sup>۱</sup> که مرجعی معتبر در زمینه تغییرات آب و هوایی و تأثیرات گرمایش جهانی است، در گزارشی اعلام کرده است که تا سال ۲۱۰۰ میلادی میانگین دمای هوای سطح زمین،  $1.9$  درجه سلسیوس افزایش خواهد یافت [۱،۲]. با گرم شدن هوای کره زمین روند تبخیر آب از سطح زمین و دریاها افزایش یافته و منجر به خشک‌سالی در برخی مناطق کره زمین می‌شود. بر اثر افزایش دما یخ‌ها ذوب شده، آب دریاها و اقیانوس‌ها منبسط شده و در نتیجه، سطح آب دریاها بالا می‌آید. همچنین آتش‌سوزی جنگل‌ها، افزایش ریزگردها و آلودگی هوا و بارش باران‌های اسیدی از نتایج پدیده گرمایش جهانی است. مطالعات نشان می‌دهد که فعالیت‌های انسانی به ویژه احتراق سوخت‌های فسیلی (ذغال سنگ، گاز طبیعی...)، صنایع پتروشیمی و پالایش، علل اصلی افزایش غلظت کربن‌دی‌اکسید در اتمسفر است. نیروگاه‌های برق، کارخانه‌های سیمان و صنایع فولادسازی نیز از صنایع منتشرکننده CO<sub>2</sub> محسوب می‌شوند [۳،۴]. این مطالب گویای اهمیت و ضرورت توجه بیش از پیش به چگونگی مصرف انرژی و انتشار CO<sub>2</sub> است؛ بنابراین گسترش روش‌ها و راه‌کارهای اقتصادی و پربازده که منجر به حذف یا کاهش این گاز آلاینده می‌شود، امری لازم و ضروری است. در این میان روش‌ها و فرایندهای به دام‌اندازی و جداسازی CO<sub>2</sub> که با عنوان روش‌های CCS<sup>۲</sup> شناخته می‌شوند، پیشرفت چشم‌گیری داشته است اما هزینه بالای روش‌های جذب و جداسازی و افزایش نگرانی‌ها درباره ایمنی ذخیره‌سازی CO<sub>2</sub> در زیر زمین و اقیانوس‌ها، باعث شده بسیاری از دانشمندان در سراسر جهان به دنبال راه‌کارهایی تازه برای پالایش محیط‌زیست باشند [۵]. امروزه فناوری‌های فتوکاتالیستی کاهش CO<sub>2</sub> به مواد شیمیایی و هیدروکربن‌های باارزش، رویکردی امیدبخش در حل مشکلات زیست‌محیطی ناشی از انتشار این گاز آلاینده است؛ زیرا به دلیل محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی، کاهش فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید به هیدروکربن‌های با ارزش، راهی مؤثر برای تأمین نیاز بشر به منابع انرژی هیدروکربنی است [۶]. همچنین از آن‌جا که

تبدیل کربن‌دی‌اکسید در این روش، با استفاده از یک منبع پاک، ارزان و تجدیدپذیر مانند نور خورشید انجام می‌شود، روشی اقتصادی و مقرون‌به‌صرفه است [۷]. اولین کار روی کاهش فتوالکتروشیمیایی CO<sub>2</sub> به متانول، به وسیله هالمن<sup>۳</sup> در سال ۱۹۷۸ گزارش شده است [۸]. در ادامه کار هالمن بسیاری از محققان استفاده از نیمه‌رساناهای مختلف را برای دستیابی به فعالیت‌های فتوکاتالیستی بررسی کرده‌اند. بسیاری از مطالعات اولیه درباره کاهش کربن‌دی‌اکسید شامل محلول‌های آبی بوده و اولین گزارش درباره کاهش فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید در سال ۱۹۷۹ به وسیله اینوئه<sup>۴</sup> و همکارانش منتشر شده که کربن‌دی‌اکسید را در فاز آبی به متیل الکل، فرمیک اسید و مقادیر کمی متان تبدیل کرده‌اند. کاهش کربن‌دی‌اکسید به CO و سایر هیدروکربن‌ها نیز بعدها مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است [۹]. در این مقاله، پس از بررسی مختصر فرایندهای شیمیایی موجود برای مصرف و تبدیل کربن‌دی‌اکسید، فرایندهای فتوکاتالیستی معرفی شده و چگونگی تبدیل CO<sub>2</sub> به محصولات باارزش بررسی شده است؛ برای پاسخ به این سؤال که عوامل کاهنده گوناگون چه تأثیری بر مسیر انجام واکنش و چگونگی توزیع محصولات دارند، سازوکار فرایندهای تبدیل کربن‌دی‌اکسید به مواد شیمیایی و سوخت‌های هیدروکربنی در حضور سه عامل کاهنده بخار آب، آب مایع و گاز هیدروژن بررسی شده و تأثیر آن‌ها بر چگونگی توزیع محصولات، مقایسه شده است. از آن‌جا که امروزه بخش وسیعی از مطالعات فتوکاتالیستی به بهبود عملکرد فتوکاتالیست‌ها اختصاص یافته، در این مقاله در نهایت چند نمونه از این پژوهش‌ها بررسی شده است. ژانگ و همکارانش در پژوهشی در سال ۲۰۱۴ تأثیر افزایش گرافن و محمد طاهر در سال ۲۰۱۸ تأثیر افزایش مونت‌موریلونیت بر عملکرد فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> را بررسی کردند [۱۰، ۱۱]. همچنین، ژائو و همکارانش تأثیر ساختارهای کریستالی TiO<sub>2</sub> بر خاصیت فتوکاتالیستی آن را مطالعه کردند [۱۲].

## ۲. مصرف کربن‌دی‌اکسید

اگرچه امروزه غلظت رو به افزایش کربن‌دی‌اکسید به دلیل فعالیت‌های بشری، منجر به پدیده بسیار مخرب گرمایش جهانی

3. Halmann  
4. Inoue

1. Intergovernmental Panel on Climate Change  
2. Carbon Capture and Storage

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1)$$

تلاش برای استفاده از کربن دی‌اکسید به عنوان یک "ماده اولیه شیمیایی" باید با احتساب پایداری نسی محصولات نهایی واکنش در مقایسه با واکنش‌دهنده‌ها انجام شود.  $\Delta H^0$  و  $T\Delta S^0$  در تبدیل کربن دی‌اکسید به سایر مولکول‌ها مطلوب نیست. پیوندهای کربن-اکسیژن نسبتاً قوی بوده و انرژی بالایی برای شکستن این پیوند نیاز است. به‌طور مشابه، آنتروپی ( $T\Delta S^0$ )، سهم کمی را به عنوان نیروی محرکه ترمودینامیکی برای واکنش کربن دی‌اکسید ایفا می‌کند. نکته مهم این است که آنتالپی  $\Delta H^0$  عامل مناسب برای پایداری ترمودینامیکی محسوب می‌شود و هرگونه تبدیل کربن دی‌اکسید را تسهیل می‌کند. در شکل (۱)، انرژی آزاد گیبس تشکیل کربن دی‌اکسید و مواد مربوطه نشان داده شده است [۱۴].

#### ۴. فناوری‌های موجود برای تبدیل کربن دی‌اکسید

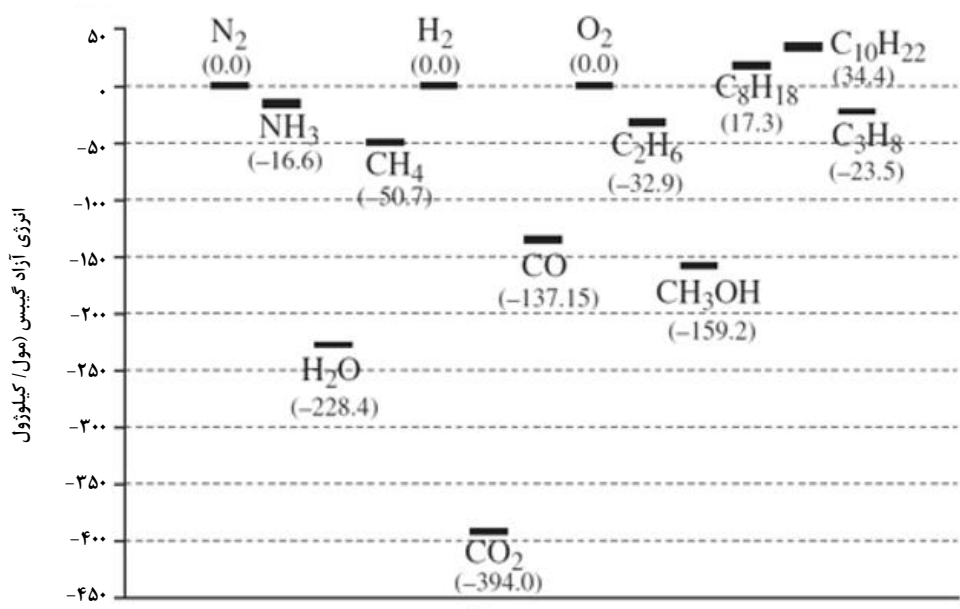
شکل (۲) یک طرح کلی از فرایندهای شیمیایی احتمالی که ممکن است برای تهیه مواد شیمیایی و سوخت‌های هیدروکربنی از کربن دی‌اکسید استفاده شود را نشان می‌دهد. بسیاری از این فرایندها موضوع تحقیقات آزمایشگاهی بوده و تنها تعدادی از آنها در مقیاس صنعتی استفاده شده است [۱۵]. همان‌طور که اشاره شد، در فرایندهای تبدیل کربن دی‌اکسید، انرژی ورودی مناسب، شرایط واکنش بهینه و در بیشتر موارد، حضور یک کاتالیست فعال ضروری است. انرژی ورودی می‌تواند به وسیله انرژی الکتریسیته، گرمایی و یا انرژی‌های تجدیدپذیر مانند نور خورشید فراهم شود؛ بر این اساس فرایندهایی مانند تبدیل فتوالکتروشیمیایی، الکتروشیمیایی، گرمایشیمیایی، زیست‌الکتروشیمیایی و فتوکاتالیستی در سال‌های اخیر پیشرفت‌های چشم‌گیری داشته است. مطالعات نشان می‌دهند که به‌کارگیری روش‌های فتوکاتالیستی برای تبدیل  $CO_2$ ، پتانسیل مناسبی دارد؛ مزیتی که تبدیل فتوکاتالیستی نسبت به سایر فناوری‌های تبدیل  $CO_2$  دارد این است که فرایندهای فتوکاتالیستی به‌دمای عملیاتی بالایی نیاز نداشته و انرژی فعال‌سازی لازم برای شکستن مولکول بسیار پایدار  $CO_2$  به وسیله انرژی خورشید تأمین می‌شود.

شده است،  $CO_2$  به عنوان یک منبع حاوی کربن، اهمیت بسیار داشته و برای مصارف گوناگون به کار می‌رود. استفاده از کربن دی‌اکسید می‌تواند به صورت مستقیم و یا غیرمستقیم انجام شود. در سال‌های اخیر استفاده از  $CO_2$  به صورت مستقیم در صنایع مختلف مانند تولید نوشیدنی‌های گازدار، صنایع غذایی، کشاورزی، جوشکاری، فوم‌سازی، ساخت کپسول آتش‌نشانی و یا به‌کارگیری به عنوان سیال/حلال در فرایندهای مختلف مانند پاک‌سازی، خشک‌کردن، جداسازی، تصفیه آب و بسته‌بندی، کاربردهای رو به رشدی داشته است. با این حال، مقیاس بازارهای آن کوچک بوده و از این رو اثر ناچیزی بر کاهش کلی  $CO_2$  دارد. در این میان مصرف غیرمستقیم کربن دی‌اکسید و تبدیل آن به ترکیبات شیمیایی با ارزش و سوخت‌های هیدروکربنی، مسیری تازه برای تولید ترکیبات سنتزی از گاز کربن دی‌اکسید فراهم می‌کند. با بازیابی  $CO_2$  منتشرشده و تبدیل آن به محصولات هیدروکربنی، نه تنها می‌توان سوخت‌های فسیلی را جایگزین کرد، بلکه با استفاده از این امکان می‌توان تغییرات مثبت آب و هوایی ایجاد کرد [۱۳]. از این فناوری برای تولید انواع حامل‌های انرژی و ترکیبات شیمیایی مانند متانول، متان، فرمیک اسید و صورت‌های گسترش‌یافته انرژی مانند زیست‌سوخت‌ها استفاده می‌شود [۶]. با این حال تبدیل کربن دی‌اکسید از دیدگاه ترمودینامیکی محدودیت‌هایی دارد که در ادامه بررسی شده است.

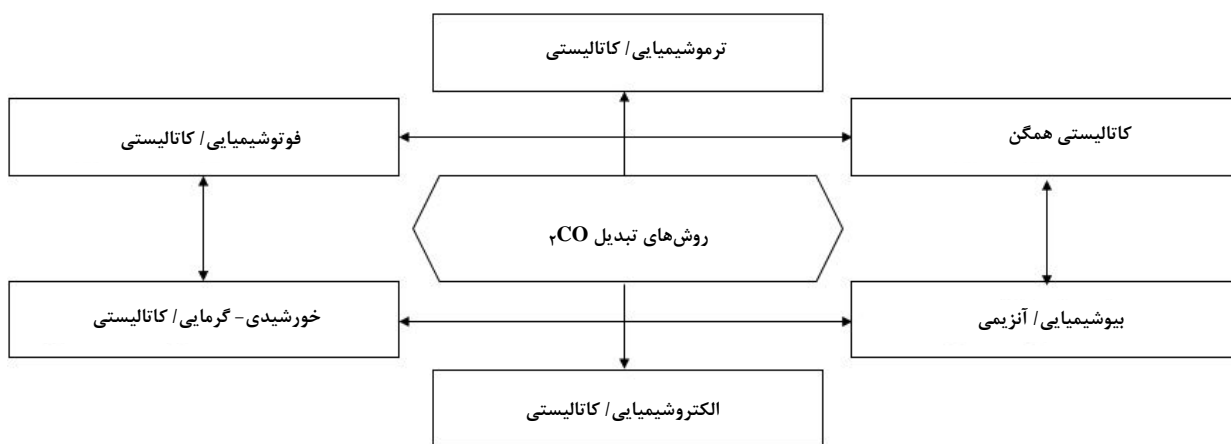
#### ۳. ملاحظات ترمودینامیکی تبدیل کربن دی‌اکسید

از آن‌جاکه کربن دی‌اکسید مولکولی بسیار پایدار است، تبدیل شیمیایی آن به سوخت‌های هیدروکربنی و مواد شیمیایی با ارزش نیاز به استفاده از انرژی فعال‌سازی قابل توجه و کنترل دقیق شرایط واکنش و در بیشتر موارد، استفاده از یک کاتالیست فعال دارد. به بیان دیگر، بسیاری از واکنش‌های تبدیل  $CO_2$  شامل تغییراتی مثبت در میزان آنتالپی بوده و گرماگیر است. همان‌طور که با رابطه (۱) هلمهولتز-گیبس<sup>۲</sup> نشان داده شده، هر واکنش شیمیایی (تبدیل)، به دلیل تفاوت در انرژی آزاد گیبس میان مواد واکنش‌دهنده و محصولات واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد [۱۴].

1.  $CO_2$  Convection  
2. Helmholtz-Gibbs



شکل ۱. انرژی آزاد گیبس تشکیل کربن دی‌اکسید و سایر مواد مرتبط [۱۴].



شکل ۲. فرایندهای شیمیایی تبدیل کربن دی‌اکسید [۱۵].

کلیدی در کنترل آلودگی‌های زیست‌محیطی به شمار می‌رود. فتوکاتالیست به معنای فعال‌ساز نیمه‌رسانا با استفاده از نور خورشید یا نور مصنوعی<sup>۱</sup> است. توضیح شماتیک سازوکار و مسیرهای فرایند احیا و اکسایش فتوکاتالیستی روی یک فتوکاتالیست ناهمگن در شکل (۳) ارائه شده است [۹]. مواد نیمه‌رسانا که یک نوار ظرفیت پر و یک نوار هدایت خالی دارند، فوتون‌ها (معمولاً تابش فرابنفش) را جذب می‌کنند. زمانی که انرژی فوتون، برابر یا بزرگ‌تر از نوار شکاف

## ۵. سازوکار واکنش‌های فتوکاتالیستی

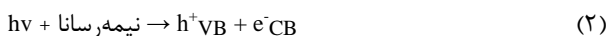
فرایندهای فتوکاتالیستی سال‌هاست که به عنوان یکی از راه‌کارهای کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی دنیا به کار می‌رود. فناوری نانو با ایجاد رویکردی نوین در صنعت فتوکاتالیست، نوید آینده‌ای بسیار روشن در این زمینه را می‌دهد؛ بنابراین نانوفتوکاتالیست‌ها با ویژگی‌های آب‌دوستی و قدرت کاتالیستی زیاد به علت نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها، یکی از فناوری‌های

1. Artificial Light

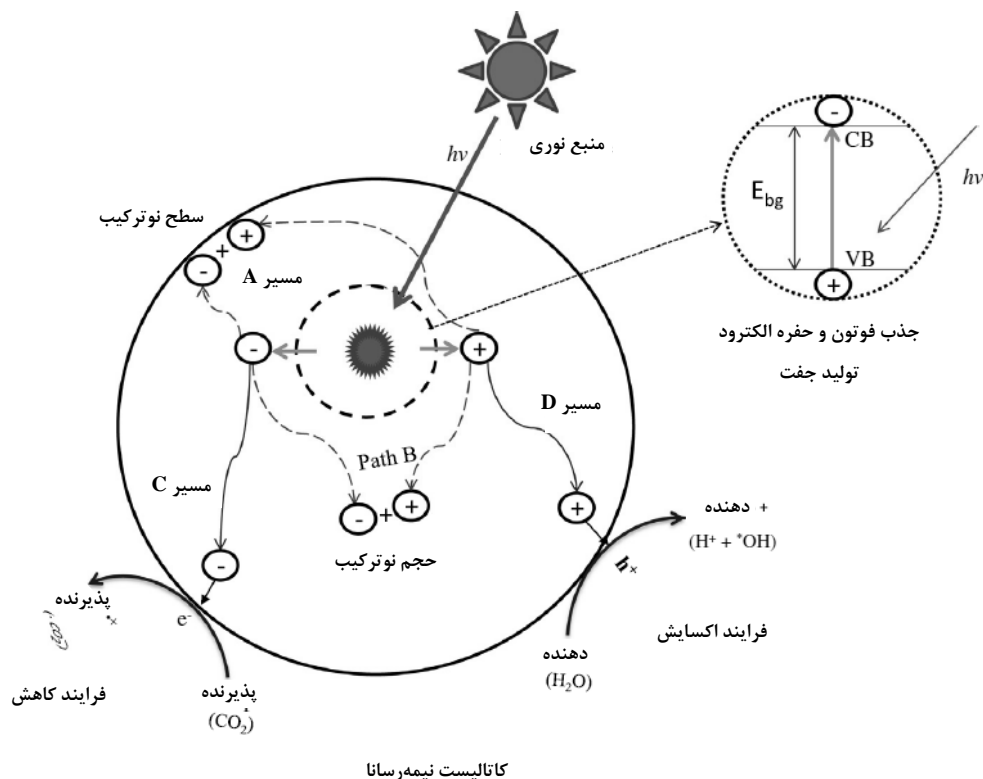
معادله (۳) و (۴) به‌طور معمول حفره‌ها آب را اکسید کرده و آن را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌کنند. عمر جفت الکترون-حفره تنها چند نانوثانیه است؛ اما همین زمان برای انجام واکنش اکسایش-احیا کافی است. با این حال، اگر بارها برای یافتن هر یک از گونه‌های به‌دام‌افتاده در سطح ناموفق باشند یا شکاف نوار انرژی آن‌ها بسیار کوچک باشد، بلافاصله با آزاد کردن انرژی تلف شده به صورت گرما، باز ترکیب می‌شوند [۹].



نیمه‌رسانا باشد، می‌تواند یک الکترون از نوار ظرفیت، برانگیخته و به نوار هدایت برساند. این کار موجب تشکیل یک فضای خالی برای الکترون می‌شود که بار مثبت دارد و حفره ( $h^+_{\text{VB}}$ ) نامیده می‌شود. حفره در نوار ظرفیت تشکیل شده و رابطه (۲) برای آن برقرار است:



الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده به وسیله نور، در فرایندهای مختلف اکسایش و کاهش شرکت می‌کنند تا محصولات نهایی را تولید کنند؛ بنابراین الکترون نیمه‌رسانا به یک ترکیب جاذب الکترون<sup>۱</sup> (مثلاً  $\text{CO}_2$ ) منتقل شده و اصطلاحاً گفته می‌شود که جاذب احیا می‌شود. حفره ایجادشده نیز برای خنثی شدن به الکترون نیاز دارد؛ بنابراین حفره ضمن مهاجرت به سطح از یک گونه‌ی دهنده<sup>۲</sup>، الکترون جذب کرده و آن را اکسید می‌کند. طبق



شکل ۳. سازوکار و مسیرهای فرایند احیا و اکسایش فتوکاتالیستی روی یک فتوکاتالیست ناهمگن [۹].

1. Electron Acceptor

2. Electron Donor

## ۶. پیشرفت به سمت سوخت‌های هیدروکربنی

همان‌طور که اشاره شد کاهش کربن‌دی‌اکسید کاری بسیار چالش‌برانگیز است؛ بنابراین به یک انرژی فعال‌سازی برای شکستن پیوندهای C=O و تشکیل پیوندهای C-H با مشارکت الکترون‌های چندگانه و تعداد متناظر پروتون نیاز دارد. با توجه به ظرفیت شیمیایی بالای اتم کربن در کربن‌دی‌اکسید، کاهش آن به سوخت‌های هیدروکربنی تنها با حضور یک عامل کاهنده<sup>۱</sup> به عنوان تأمین‌کننده هیدروژن برای تشکیل پیوند C-H ممکن است. از مهم‌ترین گونه‌های ارجح میان عوامل کاهنده می‌توان به H<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O به دلیل عدم سمیت، فراوانی و اثربخشی اشاره کرد [۶]. تحقیقات انجام‌شده نشان می‌دهد که واکنش‌های کاهش فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید بر اساس نوع عامل کاهنده استفاده‌شده می‌توانند مسیرهای گوناگونی را طی کنند که منجر به تولید محصولات مختلف هیدروکربنی می‌شود. این محصولات شامل ترکیبات اکسیدشده C<sub>1</sub>، C<sub>2</sub> مانند اگزالیک اسید، فرمیک اسید، فرم آلدئید، متانول و کربن مونوکسید است؛ همچنین ترکیبات اشباع‌شده و اشباع‌نشده C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> هم ممکن است تولید شوند [۱۷]. علاقه به این پژوهش‌ها با کار فوجی‌شیمای<sup>۲</sup> و هوندا<sup>۳</sup> در سال ۱۹۷۲ آغاز شده است. نخستین کار روی کاهش فتوالکتروشیمیایی CO<sub>2</sub> به CH<sub>3</sub>OH، به وسیله هالمن<sup>۴</sup>، در سال ۱۹۷۸ گزارش شده است [۸]. در ادامه کار هالمن، بسیاری از محققان استفاده از نیمه‌رساناهای مختلف را برای دستیابی به فعالیت‌های فتوکاتالیستی بررسی کردند. بسیاری از مطالعات اولیه درباره کاهش کربن‌دی‌اکسید شامل محلول‌های آبی بوده و اولین گزارش در مورد کاهش فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید در سال ۱۹۷۹ به وسیله اینوئه<sup>۵</sup> و همکارانش منتشر شده که کربن‌دی‌اکسید را در فاز آبی به متیل الکل، فرمیک اسید و مقادیر کمی متان تبدیل کردند. کاهش کربن‌دی‌اکسید به CO و سایر هیدروکربن‌ها نیز بعدها توجه پژوهشگران بسیاری را جلب کرد [۹]. دستیابی به موفقیت در کاهش فتوکاتالیستی گاز CO<sub>2</sub> به سوخت‌های هیدروکربنی، متکی به عوامل بسیاری همچون نوع فتوکاتالیست، نوع فتوراکتور، منبع تابش نور، مدت تابش، دما، فشار، فاز واکنش و pH محیط واکنش است. میان این عوامل، نوع

1. Reducing Agents
2. Fujishima
3. Honda
4. Halmann
5. Inoue

فتوکاتالیست به عنوان مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار، همواره مطالعه و بررسی گسترده شده و طیف وسیعی از انواع فتوکاتالیست‌ها آزمایش شده است؛ اما باید توجه داشت که انتخاب مناسب‌ترین محیط واکنش به ویژه فاز واکنش نیز مسئله‌ای مهم است و تأثیر زیادی در تبدیل مؤثر گاز CO<sub>2</sub>، انتخاب‌پذیری و توزیع محصولات واکنش دارد.

## ۷. کاهش فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید در حضور آب

### مابیع

میان همه عوامل کاهنده، آب ارزان‌ترین و فراوان‌ترین منبع تأمین هیدروژن برای تولید محصولات هیدروکربنی است. نتایج منتشرشده نشان می‌دهند که احیای فتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> با آب، مطابق سازوکار رادیکالی پیچیده پیش می‌رود. این سازوکار به وسیله سوبراهمانیام<sup>۶</sup> پیشنهاد شده است. در این مدل، چندین واکنش متوالی فرض می‌شوند؛ مطابق رابطه (۵)، طی مراحل واکنش، رادیکال‌های CO<sub>2</sub><sup>-</sup> فرصت می‌یابند که محصولاتی مانند فرمیک اسید، فرم آلدئید و متانول و در نهایت متان را تشکیل دهند [۱۸].

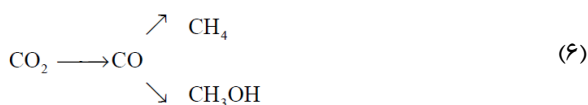


سازوکار واکنش کاهش کربن‌دی‌اکسید در محیط آبی، می‌تواند به طور مستقیم با کاهش CO<sub>2</sub> به وسیله الکترون‌های نوار هدایت آغاز شود و یا ممکن است با حل شدن CO<sub>2</sub> در آب و تشکیل ترکیبات کربنیک اسید، بی‌کربنات یا یون‌های کربنات، بسته به مقادیر pH محلول، آغاز شود [۱۹]. در حالت اول برهم‌کنش یون‌های H<sup>+</sup> با الکترون‌های تحریک‌شده \* (Ti<sup>3+</sup>-O<sup>-</sup>) منجر به تشکیل رادیکال‌های H<sup>•</sup> می‌شود که برای احیای CO<sub>2</sub> ضروری است. به‌طور هم‌زمان، رادیکال‌های CO<sub>2</sub><sup>-•</sup> از CO<sub>2</sub> تشکیل می‌شوند [۱۸]. در حالت دوم، مقادیر مختلف pH محلول به صورت ارائه‌شده در حلالیت و تشکیل فرم‌های مختلف CO<sub>2</sub> اثر می‌گذارد به طوری که محلول‌های آبی با مقادیر pH < ۴ به‌طور عمده شامل کربنیک اسید H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بوده و محلول‌های آبی با مقادیر pH > ۱۰ شامل یون‌های

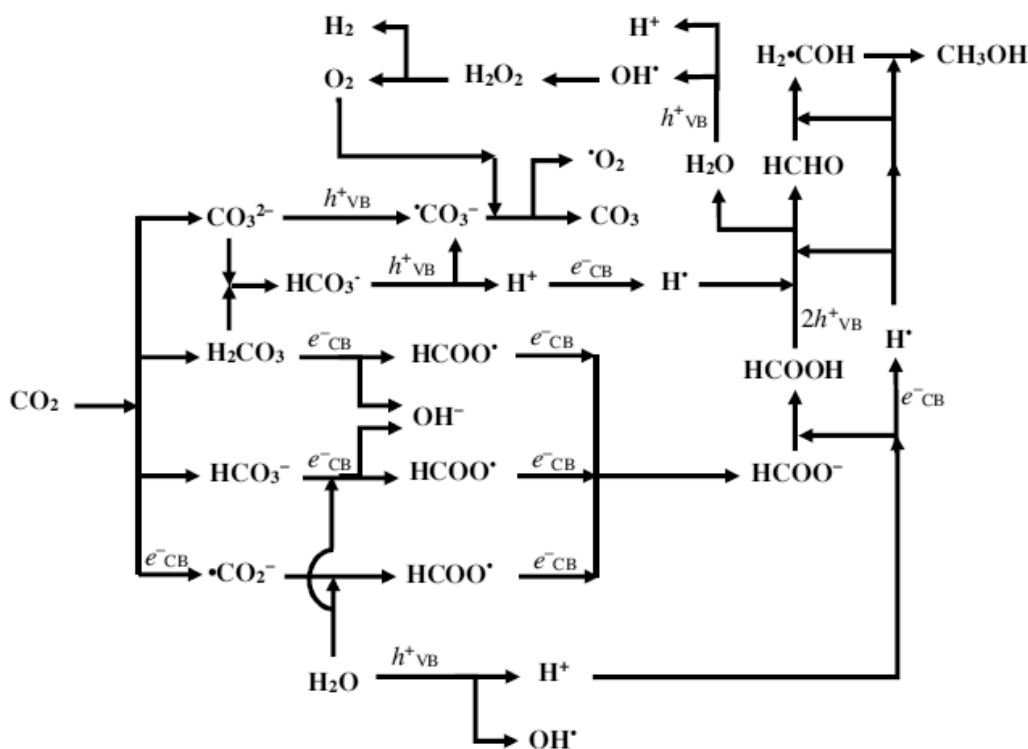
6. Subrahmanyam

### ۸. کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در حضور بخار آب

احیای فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید به هیدروکربن‌های با ارزش همچنین ممکن است در حضور بخار آب به عنوان عامل کاهنده رخ دهد که منجر به تغییر در سازوکار پیشرفت واکنش می‌شود. با توجه به معادله (۶) این سازوکار، تشکیل مونواکسید کربن از رادیکال‌های  $\text{CO}_2^-$  را فرض می‌کند. سپس متان و متانول در واکنش‌های موازی به‌طور هم‌زمان تشکیل می‌شوند.



سازوکار پیشنهاد شده که در شکل (۵) نشان داده شده است ابتدا به وسیله ساسیرکها<sup>۱</sup> پیشنهاد شده است. سپس چندین محقق سازوکاری مشابه پیشنهاد دادند که در نهایت به وسیله تان<sup>۲</sup> و همکارانش تکمیل شد [۱۸].

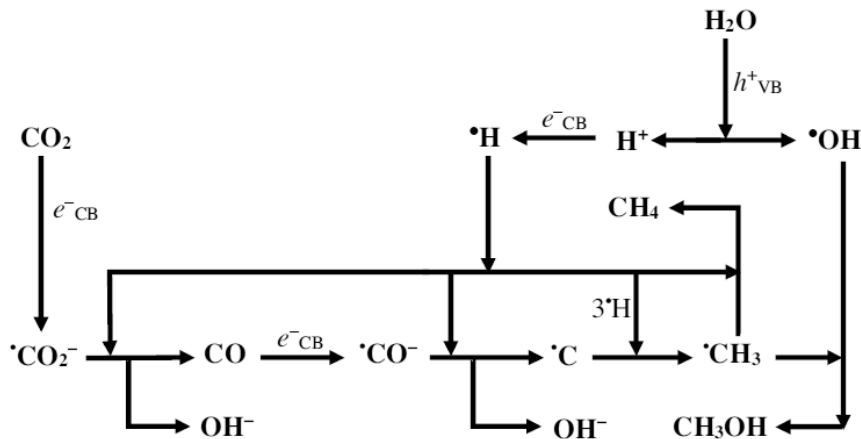


شکل ۴. سازوکار پیشنهاد شده برای واکنش کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در حضور آب مایع [۱۹].

1. Sasirekha

2. Tan et al.

کربنات  $\text{CO}_3^-$  است. در مقادیر  $\text{pH} = 7$  هر سه ترکیب کربنیک اسید، بی‌کربنات و یون کربنات ممکن است تشکیل شوند [۱۹]. علی‌رغم این که کاهش ترکیبات کربنیک اسید، بی‌کربنات و یون کربنات در مقایسه با کاهش خود کربن دی‌اکسید دشوارتر است، این ترکیبات احیاکننده‌های مناسبی برای حفره‌ها بوده و باعث پیشرفت فعالیت فتوکاتالیستی می‌شوند [۱۵]. به‌طور عمده برای افزایش انحلال کربن دی‌اکسید در آب، واکنش کاهش در مقادیر  $\text{pH}$  پایه ( $\text{pH} = 7$ ) انجام می‌شود. از آن‌جا که خاصیت جذب هر یک از ترکیبات تولیدشده به وسیله فتوکاتالیست متفاوت است، واکنش کاهش ممکن است مسیرهای مختلفی را طی کند. شکل (۴) مسیرهای ممکن در واکنش کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در محیط آبی را نشان می‌دهد [۱۹].



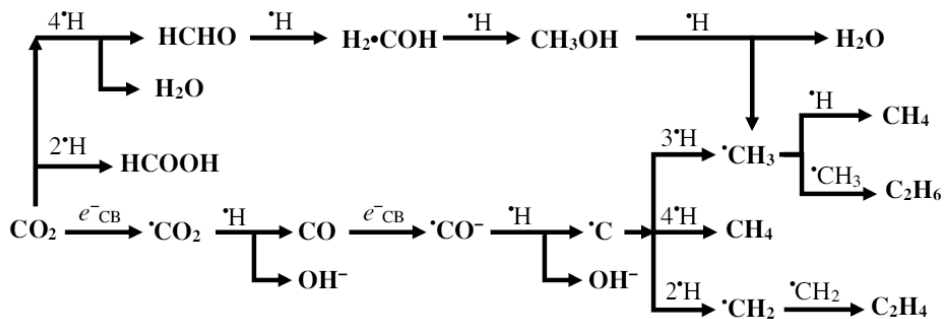
شکل ۵. سازوکار پیشنهاد شده برای واکنش کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در حضور بخار آب [۱۹].

### ۱۰. مقایسه محیط‌های واکنش در کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید

استفاده از آب برای کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید، به علت رقابت پتانسیل کاهش آب و کربن دی‌اکسید، بسیار چالش برانگیز است. پتانسیل کاهشی  $H_2O$  برای تولید  $H_2$  ( $E_{red}^0 = 0 V$ ) به میزان قابل توجهی کمتر از پتانسیل کاهش استاندارد  $CO_2$  برای تولید  $CO_2^-$  ( $E_{red}^0 = -1.9 V$ ) است که باعث می‌شود هنگام کاهش کربن دی‌اکسید در محیط آبی، واکنش کاهش  $H_2O$  همواره در رقابت با واکنش کاهش  $CO_2$  باشد؛ بنابراین در کاهش فتوکاتالیستی  $CO_2$  با  $H_2O$  علاوه بر سایر محصولات، میزان  $H_2$  تولیدی نیز باید تعیین شود. اگر  $H_2$  به مقدار کافی در مخلوط

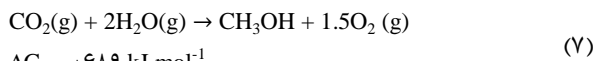
### ۹. کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در حضور گاز هیدروژن

به دلیل انحلال پذیری پایین  $CO_2$  و سرعت پایین واکنش احیا در حضور آب، امروزه محققین به احیای فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در فاز گازی بیشتر توجه می‌کنند. برای تأمین هیدروژن مورد نیاز برای تشکیل پیوند C-H برای تولید ترکیبات هیدروکربنی می‌توان از گاز  $H_2$  به‌طور مستقیم به عنوان عامل کاهنده استفاده کرد. گاز  $H_2$  می‌تواند به وسیله واکنش تبدیل آب به گاز<sup>۱</sup> و یا تجزیه فتوکاتالیستی آب تأمین شود. شکل (۶) نشان می‌دهد که معمولاً واکنش کاهش فتوکاتالیستی  $CO_2 + H_2$  محصولاتی مشابه با واکنش  $CO_2 + H_2O$  تولید می‌کند اما میزان بازده و مسیر انجام واکنش متفاوت است [۱۸].

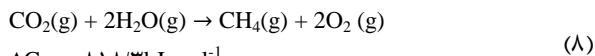


شکل ۶. سازوکار پیشنهاد شده برای واکنش کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در حضور گاز هیدروژن [۱۹].



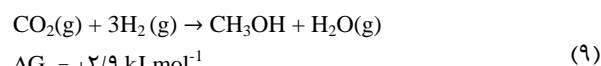


$$\Delta G_f = +689 \text{ kJ mol}^{-1}$$

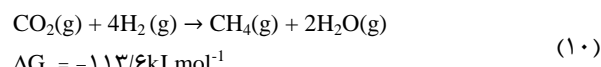


$$\Delta G_f = +818/3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

همان‌طور که در معادلات (۹) و (۱۰) نشان داده شده است، واکنش کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید با گاز هیدروژن از دیدگاه ترمودینامیکی مطلوب‌تر از واکنش کاهش در حضور آب است. همچنین بازده تولیدی محصولاتی مانند  $\text{CH}_4$  و  $\text{CO}$  در مقایسه با کاهش فتوکاتالیستی در حضور آب، بیشتر است که علت آن تولید اکسیژن مولکولی در حضور آب است که منجر به تغییر در چگونگی توزیع محصولات و همچنین تسریع واکنش اکسایش مجدد محصولات به  $\text{CO}_2$  می‌شود.



$$\Delta G_f = +2/9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_f = -113/6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

اگرچه واکنش کاهش فتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  با گاز هیدروژن ممکن است در دمای اتاق آغاز شود اما با پیشرفت واکنش، دما به شدت افزایش می‌یابد. در حقیقت می‌توان گفت این واکنش در دماهای بالا انجام می‌شود؛ بنابراین دما در پیشرفت این واکنش یک پارامتر کلیدی است و حتماً باید کنترل شود [۱۹].

محصول گازی وجود نداشته باشد، نشانه خوبی خواهد بود که  $\text{H}_2\text{O}$  طی فرایند کاهش با  $\text{CO}_2$  رقابت نکرده است. با این حال، اگر مقدار زیادی از  $\text{H}_2$  تولید شود، فعالیت فتوکاتالیستی باید تحت شرایط عملیاتی دیگر، ترجیحاً در نبود  $\text{H}_2\text{O}$  مایع، دوباره بررسی شود [۲۰].

از محدودیت‌های دیگری که در واکنش‌های فتوکاتالیستی کاهش کربن دی‌اکسید در حضور آب مایع وجود دارد، انحلال‌پذیری اندک گاز  $\text{CO}_2$  در آب است. معمولاً برای افزایش انحلال کربن دی‌اکسید در آب، واکنش در مقادیر pH پایه (pH=7) انجام می‌شود؛ در حالی که در این صورت ممکن است ترکیباتی مانند کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها تولید شوند که کاهش این مواد در مقایسه با کاهش خود کربن دی‌اکسید، دشوارتر است. مطالعات نشان می‌دهند افزودن  $\text{NaOH}$  یا محلول‌های قلیایی دیگر نه تنها انحلال‌پذیری  $\text{CO}_2$  را در آب خالص افزایش می‌دهد بلکه به دلیل افزایش غلظت یون‌های  $\text{OH}^-$  منجر به پیشرفت واکنش کاهش  $\text{CO}_2$  می‌شود [۱۵].

در واکنش‌های فتوکاتالیستی کاهش کربن دی‌اکسید با بخار آب، کنترل نسبت مولی  $\text{H}_2\text{O}$  به  $\text{CO}_2$  مهم‌ترین پارامتری است که باید در نظر قرار گیرد. معادلات شیمیایی استوکیومتری (۷) و (۸) نشان می‌دهند که مقدار آب مورد نیاز برای بهترین بازده تولیدی  $\text{CH}_4$  و  $\text{CH}_3\text{OH}$ ، دو برابر مقدار کربن دی‌اکسید مورد نیاز است؛ بنابراین ناکافی بودن مقدار آب به‌طور قابل‌توجهی منجر به کاهش بازده تولیدی می‌شود. البته باید دقت شود اگرچه فعالیت  $\text{CO}_2$  با افزایش نسبت  $\text{H}_2\text{O}$  به  $\text{CO}_2$  بیشتر می‌شود اما مقدار اضافی و زیاد آب نیز پیشرفت واکنش را محدود می‌کند [۱۹].

جدول ۱. مقایسه محیط‌های واکنش کاهش فتوکاتالیستی گاز  $\text{CO}_2$  [۲۰، ۱۹، ۱۵].

محیط واکنش	مزایا	چالش‌های موجود
کاهش فتوکاتالیستی $\text{CO}_2$ در حضور آب مایع	ارزان و فراوان بودن آب	رقابتی بودن واکنش کاهش $\text{H}_2\text{O}$ و $\text{CO}_2$ انحلال‌پذیری اندک $\text{CO}_2$ در آب
کاهش فتوکاتالیستی $\text{CO}_2$ در حضور بخار آب	ارزان و فراوان بودن آب	بهینه‌سازی نسبت $\text{H}_2\text{O}$ به $\text{CO}_2$
کاهش فتوکاتالیستی $\text{CO}_2$ در حضور گاز $\text{H}_2$	- مطلوب بودن از نظر ترمودینامیکی - عدم اکسایش دوباره محصولات	ضرورت کنترل دما

## ۱۱. بازده فرایندهای کاهش فتوکاتالیستی

بازده فرایندهای کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید به‌طور کلی با نرخ تولید محصولات سنجیده می‌شود. همان‌طور که اشاره شد بازده این فرایندها به عواملی همچون مقدار و نوع فتوکاتالیست، منبع تابش نور و زمان تابش بستگی دارد؛ بنابراین تحت تابش نور، مقدار محصول تولیدشده در هر گرم فتوکاتالیست، در یک دوره زمانی خاص به عنوان بازده (R) تعریف می‌شود.

$$R = \frac{n(\text{محصول})}{t(\text{زمان}) \times m(\text{کاتالیست})} \quad (11)$$

در معادله (۱۱) n نشان‌دهنده نرخ تولید محصول است که می‌تواند با واحد مولار ( $\mu\text{mol}$ ) یا واحد غلظت (ppm) بیان شود [۲۱]. t نشان‌دهنده زمان است که معمولاً بر حسب ساعت است و m گرم فتوکاتالیست است.

۱۲. بررسی محصولات واکنش کاهش فتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$ در حضور آب مایع، بخار آب و گاز  $\text{H}_2$ 

بررسی نتایج فرایندهای کاهش فتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  به محصولات هیدروکربنی به وسیله آب مایع در جدول (۲) نشان می‌دهد که بیشترین بازده تولیدی مربوط به متانول است. با توجه به سازوکار این فرایندها، این گونه به نظر می‌رسد که تشکیل  $\text{HCOOH}$  به‌طور عمده، دلیل اصلی این امر است؛ زیرا با احاطه‌ی رادیکال کربن دی‌اکسید به وسیله مولکول‌های قطبی آب، کربنیک اسید، کربنات و گونه‌های بی‌کربناتی تشکیل شده و در نهایت منجر به تولید  $\text{HCOOH}$  می‌شوند [۱۹]. متانول می‌تواند همراه بنزین و یا به طور مستقیم به عنوان سوخت به کار رود. همچنین این ماده به عنوان یک ماده کلیدی در صنایع شیمیایی برای تولید موادی مانند اسید استیک و فرم آلدهید محسوب می‌شود. از متانول برای تولید متیل ترشیو بوتیل اتر، متیل متاکریلات و نیز به عنوان حلال استفاده می‌شود. امروزه تقاضای بازار جهانی برای متانول در حدود ۳۲

جدول ۲. بررسی نتایج فرایندهای کاهش فتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  به محصولات هیدروکربنی به وسیله آب مایع.

مرجع	سال تحقیق	زمان تابش (h)	بازده ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	محصول اصلی	منبع نور	کاتالیست
[۲۲]	۲۰۱۷	۶	۱۸/۶	$\text{CH}_3\text{OH}$	نور مرئی	$\text{CeO}_2$ / $\text{TiO}_2$
[۲۳]	۲۰۱۶	۸	۶۵۱	$\text{CH}_3\text{OH}$	نور مرئی	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$
[۲۴]	۲۰۱۵	۶	۵۹۰	$\text{CH}_3\text{OH}$	نور مرئی	$\text{Bi}_2\text{S}_3$ / $\text{CdS}$
[۱۰]	۲۰۱۴	-	۱۵۵/۷۸	$\text{CH}_3\text{OH}$	نور مرئی	Graphene $\text{TiO}_2$ /
			۱۶۷/۷۹	$\text{HCOOH}$		
[۲۵]	۲۰۱۲	۸	۲۴۸/۰۶	$\text{CH}_3\text{OH}$	لامپ زنون	0.6% $\text{ZnPc}/\text{TiO}_2$
[۲۶]	۲۰۰۹	۶	-	$\text{CH}_3\text{OH}$	تابش فرابنفش	3% $\text{CuO}$ / $\text{TiO}_2$
[۲۷]	۱۹۹۷	۳۰	۸/۴	$\text{HCOOH}$	لامپ زنون	$\text{TiO}_2$
[۲۸]	۱۹۷۹	۷	۵	$\text{CH}_3\text{OH}$	لامپ زنون/	ZnO
			۱۷	$\text{HCOH}$	جیوه	
[۲۸]	۱۹۷۹	۷	۱۷	$\text{CH}_3\text{OH}$	لامپ زنون/	CdS
			۲۹	$\text{HCOH}$	جیوه	

گسترده برای تولید برق و گرمایش به کار می‌رود [۲۱،۱۹]. کاهش فتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> با گاز هیدروژن معمولاً محصولات مشابهی با کاهش فتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O تولید می‌کند اما بازده تولیدی محصولات، متفاوت خواهد بود. همان‌طور که از جدول (۴) برمی‌آید عمده محصول واکنش‌های CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>، کربن مونوکسید است که نسبت به واکنش‌های کاهش با بخار آب با نرخ بیشتری تولید می‌شود. همچنین گاز متان از محصولات اصلی واکنش در حضور گاز هیدروژن است [۱۹].

میلیون تن است. به‌طور کلی می‌توان گفت متانول می‌تواند جایگزین سوخت‌های فسیلی شده و به عنوان یک ابزار برای تولید انرژی و تولید و توسعه پایدار باشد [۲۱،۱۹]. نتایج فرایندهای کاهش فتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> به محصولات هیدروکربنی به وسیله بخار آب نیز در جدول (۳) ارائه شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهند که معمولاً تمایل کاهش CO<sub>2</sub> به CH<sub>4</sub> نسبت به CH<sub>3</sub>OH بیشتر است و این می‌تواند به دلیل تولید CO در سیستم‌های گازی به جای فرمیک اسید باشد. متان قسمت اصلی گاز طبیعی است و به‌طور

جدول ۳. بررسی نتایج فرایندهای کاهش فتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> به محصولات هیدروکربنی به وسیله بخار آب.

مرجع	سال تحقیق	بازده ( $\mu\text{MOL h}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	محصول اصلی	منبع نور	کاتالیست
[۲۹]	۲۰۱۷	۸/۷	CO	نور خورشید	N,F-TiO <sub>2</sub> :Ag
[۲۹]	۲۰۱۷	۶	CO	نور خورشید	TiO <sub>2</sub> :N,F-TiO
[۱۲]	۲۰۱۳	۲/۱	CO	نور خورشید	TiO <sub>2</sub>
[۱۲]	۲۰۱۳	۱/۳	CO	نور خورشید	P <sub>25</sub>
[۳۰]	۲۰۱۲	۱۳۶۱	CH <sub>4</sub>	لامپ زنون	Pt-TiO <sub>2</sub>
[۳۱]	۲۰۱۱	۱۴/۳	CH <sub>4</sub>	تابش فرابنفش	Ag-loaded BaLa <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>
[۳۲]	۲۰۱۰	۰/۴۱	CH <sub>4</sub>	نور خورشید	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>
[۳۲]	۲۰۱۰	۱/۹	CH <sub>4</sub>	نور خورشید	RuO <sub>2</sub> -Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>
[۳۲]	۲۰۱۰	۶/۵	CH <sub>4</sub>	نور خورشید	RuO <sub>2</sub> -Pt-Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>
[۳۳]	۲۰۰۷	۰/۲۵ و ۰/۱۶	CH <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub>	تابش فرابنفش	TiO <sub>2</sub> powder

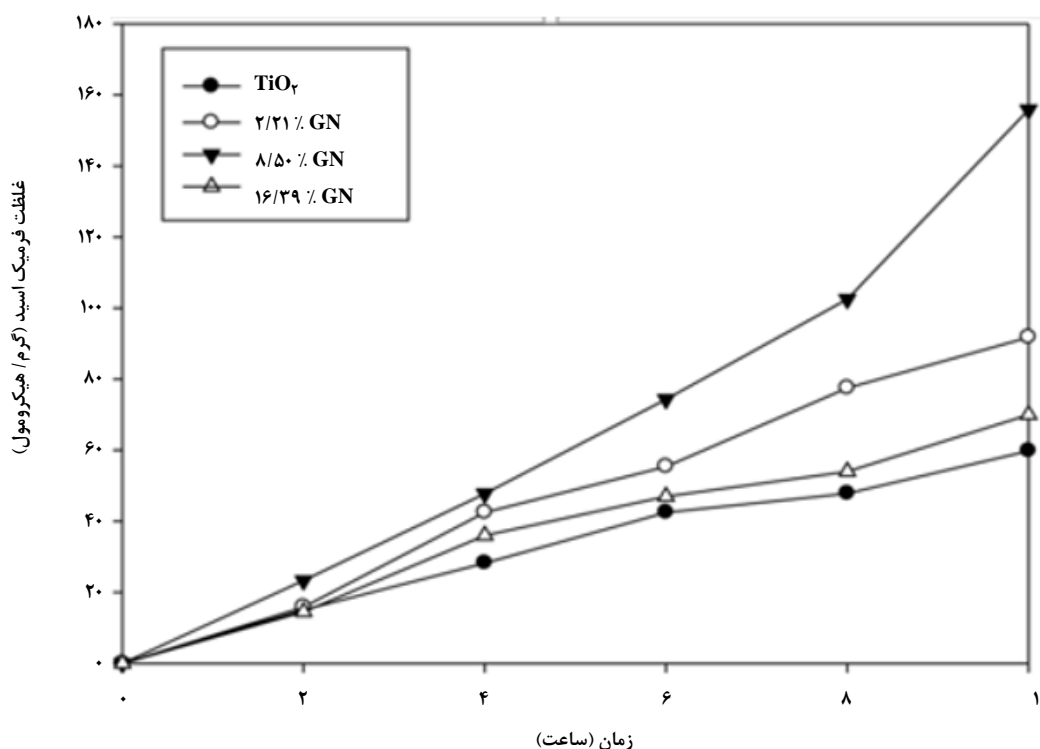
جدول ۴. بررسی نتایج فرایندهای کاهش فتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> به محصولات هیدروکربنی به وسیله گاز هیدروژن.

مرجع	انتخاب پذیری	سال تحقیق	بازده ( $\mu\text{MOL h}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	محصول	منبع نور	کاتالیست
[۱۱]	٪۹۹/۷	۲۰۱۸	۱۶۶	CO	لامپ جیوه	Fe-MMT/TiO <sub>2</sub>
[۳۴]	٪۹۹/۶	۲۰۱۷	۲۸۹/۳	CO	تابش فرابنفش	Fe-MMT/TiO <sub>2</sub>
[۳۵]	٪۵۲	۲۰۱۵	۰/۱۰۶	CO	تابش فرابنفش	CuPcTs-Zn <sub>3</sub> GaCO <sub>3</sub>
	٪۴۸		۰/۰۹۶	CH <sub>3</sub> OH		
[۳۶]	٪۸۷	۲۰۱۵	۰/۲۰۱	CO	تابش فرابنفش	Au/Zn <sub>3</sub> GaCO <sub>3</sub>
	٪۱۳		۰/۰۳	CH <sub>3</sub> OH		
[۳۷]	٪۹۴	۲۰۱۱	۰/۶۲۰	CO	تابش فرابنفش	layered Zn-Al LDH
	٪۵/۹		۰/۰۳۹	CH <sub>3</sub> OH		
[۳۷]	٪۳۱/۶	۲۰۱۱	۰/۰۷۹	CO	تابش فرابنفش	Zn-Cu-Ga LDH
	٪۶۸		۰/۱۷۰	CH <sub>3</sub> OH		
[۳۸]	-	۲۰۰۷	۴/۱	CH <sub>4</sub>	تابش فرابنفش	TiO <sub>2</sub>

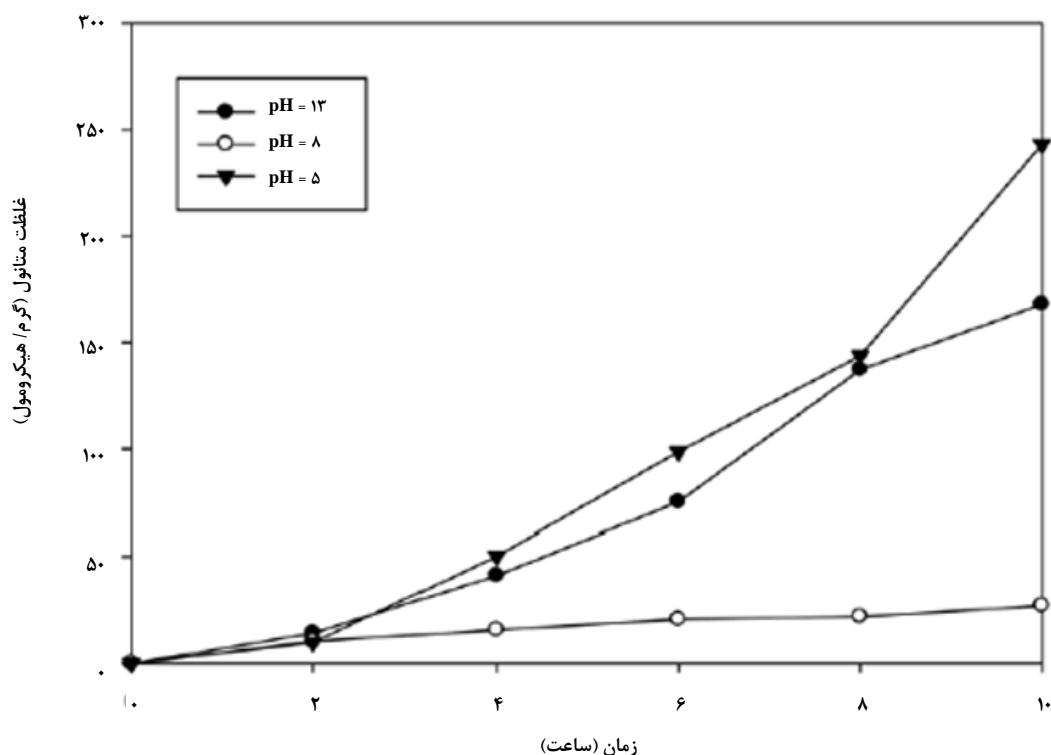
در ادامه نتایج برخی تحقیقات انجام شده درباره نتایج فرایندهای کاهش فتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  به محصولات هیدروکربنی به وسیله آب، بخار آب و گاز هیدروژن ارائه شده است.

**۱۲- تأثیر افزایش گرافن بر خاصیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  و محصولات واکنش تبدیل  $\text{CO}_2$  به وسیله آب**

در مقاله‌ای که در سال ۲۰۱۴ به وسیله ژانگ و همکاران به منظور تبدیل  $\text{CO}_2$  به سوخت‌های هیدروکربنی به وسیله آب مایع منتشر شده تأثیر افزایش گرافن بر فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  بررسی شده است. متانول و فرمیک اسید به عنوان محصولات اصلی واکنش کاهش فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید به وسیله فتوکاتالیست گرافن/ $\text{TiO}_2$  گزارش شده‌اند. با توجه به مقدار گرافن افزوده شده بر  $\text{TiO}_2$  بازده‌های مختلفی برای متانول و فرمیک اسید به دست آمده است. بیشترین راندمان به دست آمده برای فرمیک اسید و متانول به ترتیب



شکل ۷. کاهش فتوکاتالیستی کربن‌دی‌اکسید به فرمیک اسید در pHهای مختلف [۱۰].



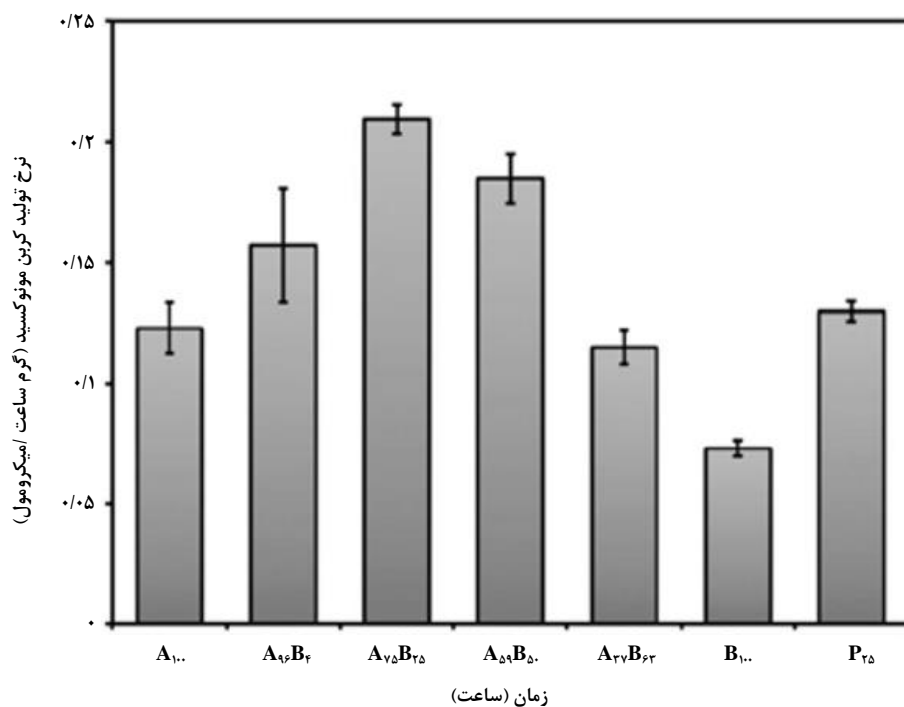
شکل ۸. کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید به منانول در pH های مختلف [۱۰].

زیرا تولید  $\text{CH}_4$  نیازمند کاهش کامل  $\text{CO}_2$  به اتم C و واکنش مجدد اتم C با اتم H حاصل از تجزیه بخار آب است؛ بنابراین اگر CO قبل از اینکه به طور کامل کاهش یابد از سطح کاتالیست جدا شود، مقدار  $\text{CH}_4$  تولیدی به شدت کاهش می‌یابد. شکل (۹) نرخ تولید CO روی فازهای مختلف از  $\text{TiO}_2$  را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که A100 (فاز آاناتاز خالص) در مقایسه با B100 (فاز بروکیت خالص) به علت داشتن مساحت سطح بیشتر و نوار شکاف کوچک، فعال تر بوده و نرخ تولید CO روی این نوع از ساختار بلوری  $\text{TiO}_2$  بیشتر است. به‌طور کلی می‌توان گفت نمونه‌های دوفازی آاناتاز- بروکیت به دلیل تعاملات میان این دو فاز منجر به افزایش انتقال شار الکترون‌های برانگیخته شده و این ساختار بیش‌ترین فعالیت را در مقایسه با نمونه‌های خالص و P25 دارند. نتایج حاصل از آزمایشات با استفاده از ساختارهای دوفازی نشان می‌دهد که نرخ تولید CO به وسیله نمونه  $\text{A}_{75}\text{B}_{25}$  (75% A, 25% B) به بیشترین مقدار خود رسیده است و برابر  $0.21 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \mu\text{MOL}$  گزارش شده است [۱۲].

## ۱۲-۲ بررسی تأثیر ساختار کریستالی $\text{TiO}_2$ در محصولات

### واکنش تبدیل $\text{CO}_2$ به وسیله بخار آب

ژائو و همکارانش به‌منظور ارزیابی کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید به سوخت‌های خورشیدی (نظیر گاز متان) در حضور بخار آب، فعالیت فتوکاتالیستی کریستال‌های  $\text{TiO}_2$  را مورد بررسی قرار داده‌اند.  $\text{TiO}_2$  در طبیعت دارای سه فاز طبیعی آاناتاز، بروکیت و روتایل است. در مقاله مذکور فعالیت فتوکاتالیستی فاز آاناتاز خالص، بروکیت خالص، ترکیبی از فاز آاناتاز- روتایل بانام تجاری P25 و ترکیب‌های دوفازی بروکیت-آاناتاز با درصدهای مختلف با هم مقایسه شده‌اند. نتایج حاصل از بررسی ساختار کریستالی  $\text{TiO}_2$  نشان داده است که فاز آاناتاز دارای ذرات نسبتاً کروی شکل است درحالی‌که فاز بروکیت دارای نانو ذرات میله‌ای شکل می‌باشد. در طول کاهش فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در حضور بخار آب، CO به‌عنوان محصول اصلی و  $\text{CH}_4$  به‌عنوان محصول فرعی شناسایی شده است. همواره مقدار  $\text{CH}_4$  تولیدشده کمتر از CO گزارش شده است؛



شکل ۹. نرخ تولید CO با استفاده از کاتالیست‌های مختلف  $TiO_2$  [۱۲].

فعال، باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیستی شده و بازده تولید CO کاهش می‌یابد. در طی واکنش کاهش  $CO_2$  در این تحقیق  $CH_4$  و  $C_2H_6$  نیز به‌عنوان محصولات جانبی تولید شده‌اند. نتایج ارائه‌شده در جدول (۵) نشان می‌دهد که بیش‌ترین انتخاب‌پذیری مربوط به کربن مونوکسید (۹۹/۷٪) به وسیله فتوکاتالیست 3%Fe-10%MMT/TiO<sub>2</sub> بوده است [۱۱].

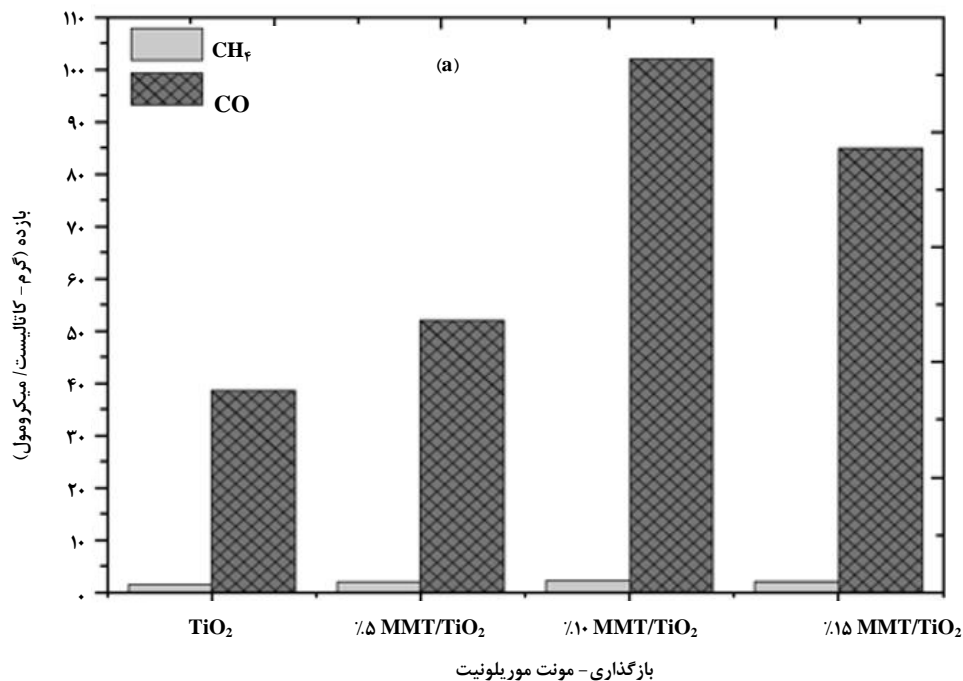
جدول ۵. انتخاب‌پذیری محصولات روی فتوکاتالیست‌های  $TiO_2$  و اصلاح شده با MMT و آهن [۱۱].

انتخاب‌پذیری (%)		نمونه
CH <sub>4</sub>	CO	
۸/۲۶	۹۱/۷۴	TiO <sub>2</sub>
۲/۰۲	۹۷/۹۴	10%MMT/TiO <sub>2</sub>
۰/۲۴	۹۹/۷۰	3%Fe-10%MMT/TiO <sub>2</sub>

۱۲-۳ تأثیر افزایش مونت موریلونیت (MMT) بر خاصیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  و محصولات واکنش تبدیل  $CO_2$  به وسیله  $H_2$

محمدطاهر در سال ۲۰۱۸ به منظور تبدیل فتوکاتالیستی  $CO_2$  به سوخت‌های هیدروکربنی به وسیله  $H_2$ ، تأثیر افزایش مونت موریلونیت بر فتوکاتالیست  $Fe/TiO_2$  را بررسی کرده است. در میان خاک‌های معدنی موجود، مونت موریلونیت از جمله مواد مورد استفاده در تولید نانو کامپوزیت‌های به‌کاررفته در فعالیت‌های فتوکاتالیستی است. این ماده با پتانسیل جذب بسیار بالا پایه‌ای مناسب برای نیمه‌رساناها بوده و منجر به افزایش طول عمر و پایداری کاتالیست می‌شود. آنالیزهای مربوط به محصولات تولیدشده، به وسیله دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی<sup>۱</sup> مجهز به آشکارساز هدایت حرارتی<sup>۲</sup> و آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای<sup>۴</sup> انجام شده و  $CO$  به‌عنوان محصول اصلی شناسایی شده است. نتایج حاصل از شکل (۱۰) نشان می‌دهد که افزایش ۱۰٪ وزنی MMT روی  $TiO_2$  بیشترین بازده در تولید  $CO$  را دارد؛ اما افزایش بیش از این مقدار (به‌طور مثال ۱۵٪) به دلیل کاهش سایت‌های

1. Gas Chromatography
2. Thermal Conductivity Detector (TCD)
3. Gas Chromatography
4. Flame Ionized Detector (FID)



شکل ۱۰. تأثیر افزایش مونت موریلونیت بر فعالیت فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> [۱۸].

این فرایندها، این گونه به نظر می‌رسد که تشکیل HCOOH به‌طور عمده، دلیل اصلی این امر است؛ زیرا احاطه رادیکال کربن دی‌اکسید به وسیله مولکول‌های قطبی آب و تشکیل اسید کربنیک، کربنات و گونه‌های بی‌کربناتی منجر به تولید HCOOH می‌شود. همچنین بررسی‌ها نشان می‌دهند که pH محیط آبی نیز در روند پیشرفت واکنش مؤثر بوده و به طور کلی متانول در محیط‌های قلیایی با غلظت بیشتری تولید می‌شود. در حالی که در واکنش‌های تبدیل در فاز گازی CO محصول غالب است؛ زیرا تولید CH<sub>4</sub> نیازمند کاهش کامل CO<sub>2</sub> به اتم C و واکنش مجدد اتم C با اتم H حاصل از تجزیه بخار آب و یا گاز H<sub>2</sub> است. به طوری که اگر CO قبل از اینکه به‌طور کامل کاهش یابد از سطح کاتالیست جدا شود، مقدار CH<sub>4</sub> تولیدی به‌شدت کاهش می‌یابد.

### مراجع

- [1] Whang, H., Lim, J., Choi, M. S., Lee, J., Lee, H., "Heterogeneous catalysts for catalytic CO<sub>2</sub> conversion into value-added chemicals", BMC Chemical Engineering, 1-9, (2019).
- [2] Li, K., Ana, X., Parka, K., Khraisheh, M., Tanga, J., "A critical review of CO<sub>2</sub> photoconversion: Catalysts and reactors", Catalysis Today, 224, 3-12, (2014).

### ۱۳. جمع‌بندی کلی

امروزه افزایش بیش‌ازحد گاز کربن دی‌اکسید باعث افزایش غیر متعادل دمای کره زمین و پدیده گرمایش جهانی شده است. به‌منظور کاهش غلظت کربن دی‌اکسید در اتمسفر فناوری‌های مختلفی به وسیله محققین گسترش یافته است. از آنجایی که کربن دی‌اکسید یک ترکیب شیمیایی پایدار و غیرفعال است، احیای آن امری چالش‌برانگیز بوده و بیشتر روش‌ها با مصرف انرژی زیاد همراه بوده و یا در شرایط عملیاتی پیچیده صورت می‌گیرد. این در حالی است که روش‌های تبدیل فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در شرایط آسان‌تر و با مصرف انرژی کمتری رخ می‌دهند. همچنین استفاده از انرژی خورشیدی به‌عنوان منبع تابش به دلیل در دسترس بودن و پیوسته بودن می‌تواند اهمیت روش‌های فتوکاتالیستی را افزایش دهد. در فرایند تبدیل فتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید عوامل متعددی بر بازده و نوع محصولات تأثیر می‌گذارد. نتایج تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که میزان تبدیل کربن دی‌اکسید و چگونگی توزیع محصولات به وسیله کاهنده‌های مختلف همچون آب مایع، بخار آب و گاز هیدروژن متفاوت است. به طوری که در واکنش‌های فتوکاتالیستی CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O در فاز آبی انتظار می‌رود CH<sub>3</sub>OH با نرخ بالاتری تولید شود. با توجه به سازوکار

- [3] Mardani, A., Streimikiene, D., Cavallaro, F., Loganathan, N., Khoshnoudi, M., "Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions and economic growth: A systematic review of two decades of research from 1995 to 2017", *Science of the Total Environment*, 649, 31-49, (2019).
- [4] Rudin, S. N. F. M., Muis, Z. A., Hashim, H., Ho, W. S., "Overview of carbon reduction, capture, utilization and storage: development of new framework", *Chemical Engineering Transactions*, 56, 649-654, (2017).
- [5] Leung, D. Y. C., Caramanna, G., Maroto-Valer, M. M., "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426-443, (2014).
- [6] امینی، ا.، مهری زاده، ح.، نیایی، ع.، سالاری، د.، رحیمی اقدام، ط.، "مروری بر فرایند تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید به متانول"، *نشریه مهندسی شیمی ایران*، سال پانزدهم، شماره ۸۶، صص ۴۲ تا ۵۲، (۱۳۹۵).
- [7] Ganesh, I., "Conversion of Carbon Dioxide to Methanol Using Solar Energy— a Brief Review", *Materials Sciences and Applications*, 2, 1407-1415, (2011).
- [8] Roy, S. C., Varghese, O. K., Paulose, M., Grimes, C. A., "Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons", *ACS Nano*, 4, 1259-1278, (2010).
- [9] Tahir, M., Amin, N. A. S., "Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels", *Energy Conversion and Management*, 76, 194-214, (2013).
- [10] Zhang, Q., Lin, Ch. F., Jing, Y. H., Chang, Ch. T., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol and formic acid by graphene-TiO<sub>2</sub>", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64 (5), 578-585, (2014).
- [11] Tahir, M., "Photocatalytic carbon dioxide reduction to fuels in continuous flow monolith photoreactor using montmorillonite dispersed Fe/TiO<sub>2</sub> nanocatalyst", *Journal of Cleaner Production*, 170, 242-250, (2018).
- [12] Zhao, H., Lianjun, L., Jean, M., Li, A., Li, Y., "Bicrystalline TiO<sub>x</sub> with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO<sub>x</sub> photoreduction to fuels", *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 8209-8216, (2013).
- [13] Huang, Ch., Tan, Ch., "A Review: CO<sub>2</sub> Utilization", *Aerosol and Air Quality Research*, 14, 480-499, (2014).
- [14] Jiang, Z., Xiao, T., Kuznetsov, V. L., Edwards, P. P., "Turning carbon dioxide into fuel", *Phil. Trans. R. Soc*, 368, 3343-3364, (2010).
- [15] Song, Ch., "CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization: An Overview", *American Chemical Society: Washington, DC*, Chapter 1, 2-30, (2002).
- [16] Tu, W., Zhou, Y., Zou, Zh., "Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects", *Adv. Mater*, 0, 4607-4626, (2014).
- [17] Neațu, Ș., Maciá-Agulló, J., Garcia, H., "Solar Light Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction: General Considerations and Selected Bench-Mark Photocatalysts", *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 5246-5262, (2014).
- [18] Koci, K., Obalova, L., Solcova, O., "Kinetic study of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub>", *Chemical and process engineering*, 31, 395-407, (2010).
- [19] Karamian, E., Sharifnia, Sh., "On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 16, 194-203, (2016).
- [20] Tahir, M., Amin, N. A. S., "Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 560-579, (2013).
- [21] Nahar, S., Zain, M. F. M., Kadhum, A. A. H., Hasan, H. A., Hasan, M. R., "Advances in Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with Water: A Review", *Materials*, 10, 629, (2017).
- [22] Hamidah, A., Zahira, Y., Maksudur, R., "CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> for photoreduction of CO<sub>2</sub> to methanol under visible light: effect of ceria loading", *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21 (1), 166-172, (2017).
- [23] Khan, M. M. R., Uddin, M. R., Abdullah, H., Karim, K. M. R., Yousef, A., Cheng, Ch., Ong, H. R., "Preparation and Characterization of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for the Conversion of CO<sub>2</sub> into Methanol under Visible Light", *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 10 (10), (2016).
- [24] Uddin, M. R., Khan, M. M. R., Wasikur, R., Cheng, Ch., Yousef, A., "Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to methanol: significant enhancement of the methanol yield over Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS photocatalyst", *International Journal of engineering and science*, 3 (1), (2015).
- [25] Wang, Q., Wu, W., Chen, J., Chu, G., Ma, K., Zou, H., "Novel synthesis of ZnPc/TiO<sub>2</sub> composite particles and carbon dioxide photo-catalytic reduction efficiency study under simulated solar radiation conditions", *Colloids Surf Physicochem Eng Asp*, 409, 118-25, (2012).
- [26] Slamet, H. W. N., Purnama, E., Riyani, K., Gunlazuardi, J., "Effect of Copper Species in a Photocatalytic Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide over Copper-doped Titania Catalysts", *World Applied Sciences Journal*, 6 (1), 112-122, (2009).
- [27] Kaneco, S., Kurimoto, H., Ohta, K., Takayuki, M.,



- Saji, A., "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub> powders in liquid CO<sub>2</sub> medium", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109, 59-63, (1997).
- [28] Scherrer, P. H., Wilox, J. M., Kotov, V. A., Severny, A. B., Tsap, T. T., "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders", *Nature*, 277 (22), 637-638, (1979).
- [29] Lingampalli, S. R., Ayoub, M. M., Rao, C. N. R., "Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide", *Journal of American chemical society*, 2, 2740-2748, (2017).
- [30] Wang, W., An, W. J., Ramalinga, B., Mukherjee, S., Niedzwiedzki, D. M., Gangopadhyay, Sh., Biswas, B., "Size and Structure Matter: Enhanced CO<sub>2</sub> Photoreduction Efficiency by Size-Resolved Ultrafine Pt Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Single Crystals", *Journal of American chemical society*, 134, 11276-11281, (2012).
- [31] Iisuka, K., Wato, T., Miseki, Y., Saito, K., Kudo, A., "Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide over Ag Cocatalyst-Loaded ALa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (A = Ca, Sr, and Ba) Using Water as a Reducing Reagent", *Journal of American chemical society*, 133, 20863-20868, (2011).
- [32] Liu, Q., Zhou, Y., Kou, J., Chen, X., Tian, Zh., Gao, J., Yan, Sh., Zou, Zh., "High-Yield Synthesis of Ultralong and Ultrathin Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> Nanoribbons toward Improved Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> into Renewable Hydrocarbon Fuel", *Journal of American chemical society*, 132, 14385-14387, (2010).
- [33] Tan, S. S., Zou, L., Hu, E., "Photosynthesis of hydrogen and methane as key components for clean energy system", *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 89-92, (2007).
- [34] Tahir, B., Tahir, M., Amin, N. A. S., "Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to CO over Fe-loaded TiO<sub>2</sub>/Nanoclay Photocatalyst", *The Italian Association of Chemical Engineering*, 56, 1111-1116, (2017).
- [35] Kawamura, Sh., Ahmed, N., Carja, G., Izumi, Y., "Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide Using Zn-Cu-Ga Layered Double Hydroxides Assembled with Cu Phthalocyanine: Cu in Contact with Gaseous Reactant is needed for Methanol Generation", *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 70 (5), 841-852, (2015).
- [36] Kawamura, Sh., Puscasu, M. C., Yoshida, Y., Izumi, Y., Carja, G., "Tailoring assemblies of plasmonic silver/gold and zinc-galliumlayered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV-visible light", *Applied Catalysis A: General*, 504, 238-247, (2015).
- [37] Ahmed, N., Shibata, Y., Taniguchi, T., Izumi, Y., "Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M (III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides", *Journal of Catalysis*, 279, 123-135, (2011).
- [38] Lo, Ch., Hung, Ch., Yuan, Ch., Wu, Y., "Photoreduction of carbon dioxide with H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in a circulated photocatalytic reactor", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1765-1774, (2007).