

مروری بر کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به متان

طاهر رحیمی اقدم^۱، حبیب مهری زاده^۲، علیقلی نیایی^{۳*}، داریوش سالاری^۴، اعظم امینی^۵

۱- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز

۲- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تبریز

۴- استاد شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز

۵- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۶/۰۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۱/۱۷

پیام نگار: niaei@yahoo.com

چکیده

افزایش نگرانی‌ها در مورد آلاینده گازی CO_2 موجب شده است که حذف کربن دی اکسید به یکی از زمینه‌های تحقیقاتی مورد توجه در دهه‌های اخیر تبدیل شود. اخیراً کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به متان، ناشی از انجام واکنش در دما و فشار محیط به کمک انرژی خورشیدی، یکی از مباحث مورد علاقه پژوهشگران در این زمینه بوده است. لذا، در این مقاله ابتدا ضرورت حذف آلاینده گازی کربن دی اکسید بررسی و سپس روش‌های کاهش انتشار، حذف و یا تبدیل کربن دی اکسید به ترکیبات بی خطر و ارزشمند بیان می‌شود. در ادامه، تبدیل فوتوکاتالیزوری کربن دی اکسید به کمک نیم‌رساناها بررسی و سازوکار فرایند فوتوکاتالیزوری به کمک ZrO_2 و TiO_2 ، که رایج‌ترین فوتوکاتالیست‌ها در تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به متان‌اند، تشریح خواهد شد. در بخش پایانی، انواع واکنش‌های نوری مورد استفاده و پربازده‌ترین فوتوکاتالیست‌های به کار برده شده برای تبدیل کربن دی اکسید به متان بررسی خواهد شد.

کلیدواژه‌ها: گاز CO_2 ، فرایند فوتوکاتالیزوری، انرژی‌های تجدیدپذیر، واکنشگاه نوری

۱- مقدمه

فعالیت‌های بشری به طور چشمگیری افزایش یافته است به همین دلیل، یافتن راه حل مناسب برای کاهش این گازها مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید یکی از روش‌های قابل قبول محسوب می‌شود، زیرا کربن دی اکسید در فشار ثابت و دمای اتاق بر اثر تابش نور فرابنفش به گازهای ارزشمندی کاهیده می‌شود [۱].

گرمایش زمین بواسطه انتشار گازهای گلخانه‌ای مانند CO_2 ، CFCs^۱ و N_2O سال‌هاست به عنوان یکی از پیامدهای زیست محیطی مهم مطرح است. غلظت دی اکسید کربن موجود در جو بر اثر

* تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، آزمایشگاه راکتور و کاتالیست

1. Chlorofluorocarbons

ورود این حجم عظیم گاز کربن دی اکسید به جو به افزایش میانگین دمای کره زمین می‌انجامد و آثار زیان بار خاص خود را در پی خواهد داشت؛ از این رو، کاهش یا کنترل این گاز کلید مهمی برای جلوگیری از گرایش زمین خواهد بود [۴].

در این مقاله، مروری بر روش‌های حذف کربن دی اکسید مروری خواهیم کرد که در ادامه روش فوتوکاتالیزی به عنوان روش مهمتر برای تبدیل کربن دی اکسید به ترکیبات با ارزش مطرح می‌شود و فرایند و سازوکار آن بررسی و کاتالیست‌های رایج مطالعه می‌شوند و در نهایت واکنشگاه‌های گوناگون به‌کار رفته برای تبدیل فوتوکاتالیزوری کربن دی اکسید به متان مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

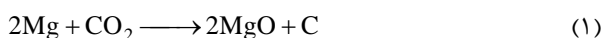
۲- روش‌های کاهش انتشار کربن دی اکسید

تاکنون روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی بر روی مواد جاذب، افزایش مقدار مصرف‌کننده‌های کربن (پلانکتون‌های گیاهی و دیگر مصرف‌کننده‌ها)، افزایش میزان انحلال کربنات و نمک‌های آن در آب دریا و یا به دام انداختن کربن دی اکسید و انتقال آن به زیر دریا [۵]، مصرف بهینه سوخت‌های فسیلی، جایگزین کردن سوخت‌های فاقد کربن با سوخت‌های فسیلی، تصفیه گازهای خروجی از تاسیسات صنعتی قبل از ورود به جو از طریق فناوری به دام اندازی کربن - کربن^۲ (در این روش کربن دی اکسید از طریق فرایند جداسازی گاز جدا و از ورود آن به جو جلوگیری می‌شود) و ذخیره‌سازی^۳ کربن دی اکسید در خارج از جو زمین برای کاهش انتشار کربن دی اکسید حاصل از فعالیت‌های بشری، به‌کار برده شده‌اند [۴].

۳- روش‌های تبدیل کربن دی اکسید

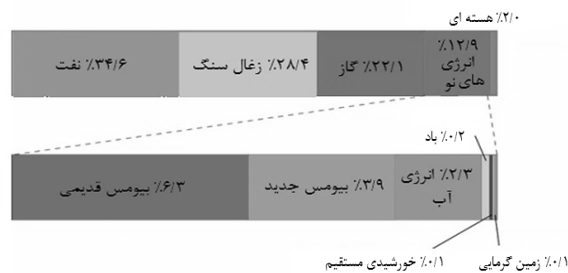
کربن دی اکسید بیشترین حالت اکسید شده کربن است؛ بنابراین تنها راه تبدیل آن در حالت معمول، احیای آن است. روش‌های تبدیل کربن دی اکسید از این قرارند [۴]:

الف. کاهش شیمیایی با بهره‌گیری از فلزات که معمولاً در دماهای بالا انجام می‌گیرد:



2. Carbon-Carbon Capture Technology
3. Sequestration

از سوی دیگر، به‌دلیل محدودیت منابع انرژی و تأثیر سوخت‌های فسیلی بر محیط زیست، منابع انرژی از حالت سوخت‌های کربن پایه زغال و منابع استخراجی، به انرژی‌های تجدیدپذیری چون انرژی خورشیدی و باد تبدیل شده است [۲]. بنابر گزارشها، در سال ۲۰۰۸ منابع عمده انرژی جهان را ۳۴/۶٪ نفت، ۲۸/۴٪ زغال سنگ، ۲۲/۱٪ گاز و ۲/۰٪ انرژی هسته ای تشکیل می‌دادند (شکل (۱)). سهم انرژی‌های نو در این گزارش ۱۲/۹٪ است که اگر سوزاندن زیست‌توده^۱ (۶/۳٪) از آن کم شود، مقدار ۶/۶٪ حاصل می‌شود. طبق هدف گذاری‌های انجام شده، تا سال ۲۰۵۰ برای کاهش میزان کربن دی اکسید جو به کمتر از ۴۴۰ ppm باید میزان زیست‌انرژی به $10^{20} \times 1/6$ ، انرژی خورشیدی به $10^{19} \times 3$ ، و انرژی بادی به $10^{19} \times 2/5$ ژول بر سال برسد. از این رو، با توجه به این که در حال حاضر آهنگ رشد مصرف انرژی‌های نو بسیار کم است، باید بررسی‌های انجام شده در این زمینه شتاب بگیرند [۳]. بنا بر دلایل یادشده، استفاده از فوتوکاتالیست‌ها به عنوان یکی از روش‌های سبز که می‌تواند از نور خورشید به عنوان منبع انرژی استفاده کند، مورد توجه قرار گرفته است.



شکل ۱. توزیع منابع مختلف انرژی در جهان [۳]

کربن دی اکسید گازی بی رنگ و بی بوست با ساختمان شیمیایی خطی به شکل $O=C=O$. غلظت حجمی آن در هوا ۰/۰۳۹٪ (۳۸۹ ppm) است [۴]. منشا اصلی تولید گاز کربن دی اکسید احتراق سوخت‌های فسیلی است که یکی از عوامل پدید آورنده آثار گلخانه‌ای است [۴]. ۳۰ میلیارد تن از ۳۷ میلیارد تن کربن دی اکسیدی که سالانه در سراسر جهان تولید می‌شود، مربوط به فعالیت‌های بشری است. سوزاندن یک تن کربن در سوخت‌های فسیلی بیش از ۳/۵ تن کربن دی اکسید تولید می‌کند.

1. Biomass

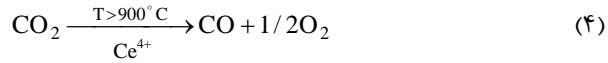
شرایط ملایم تری با مصرف انرژی پایین، بخصوص در حضور انرژی خورشید یا سایر انرژی‌های نوری قابل دسترس، به دست می‌دهد. علاوه بر این‌ها، برای کاهش انتشار کربن دی‌اکسید در جو، استفاده از روش فوتوکاتالیستی بعلاوه تولید مواد با ارزش شیمیایی می‌تواند جایگزین روش‌های مرسوم دیگر شود [۴].

۴- احیای فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید

اولین گزارش در مورد کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در سال ۱۹۷۹ توسط اینو^۱ منتشر شد که کربن دی‌اکسید را در فاز آبی به فرمالدهید، متیل الکل، فرمیک اسید و مقادیر کمی متان تبدیل می‌کرد [۶]. کاتالیست‌های به کار رفته ZnO , TiO_2 , WO_3 , SiC , GaP , CdS بودند. این نیم‌رساناها با نور لامپ جیوه و زنون فعال می‌شدند [۶]. کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید به CO و هیدروکربن‌ها مانند متان، اتان، فرمالدهید، متانول و فرمیک اسید نیز مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. بسیاری از مطالعات اولیه در زمینه کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید شامل محلول‌های آبی است [۷-۱۴]، که به دلیل انحلال پایین کربن دی‌اکسید و کاربرد پذیری اندک نور فرابنفش در این فاز، سرعت واکنش احیا کم است. مطالعات اخیر بیشتر احیای فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید در فاز گازی و پارامترهای عملیاتی واکنش فوتوکاتالیستی مانند نوع کاهنده و فوتوکاتالیست [۱۷-۱۵ و ۱۳] طول موج نور تابیده شده [۱۸ و ۱۹] دمای واکنش [۲۰ و ۱۹] تاثیر ناخالصی‌های آلی جذب شده و جذب نشده بر فوتوکاتالیست [۲۱] و حتی شکل واکنشگاه [۲۲] را مورد توجه قرار داده‌اند. فوتوکاتالیست‌هایی مانند TiO_2 , ZnO , ZrO_2 و CdS مورد بررسی قرار گرفتند که در بین آنها TiO_2 به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر و پایداری بیشتر در برابر نور تابشی، کاربرد گسترده‌تری دارد. مطالعات نشان داد که استفاده از TiO_2 با کاهنده آب موجب کاهش کربن دی‌اکسید به CO و متان می‌شود، در حالی که استفاده از کاهنده هیدروژن به جای آب تشکیل CO را باعث می‌شود. ZrO_2 یکی دیگر از فوتوکاتالیست‌های پر کاربرد بود که طبق تحقیقات کوهنو^۲ و همکارانش، استفاده از آن با کاهنده H_2 کربن دی‌اکسید را به فرمات و CO تبدیل می‌کند [۱].



ب. تبدیل گرماشیمیایی



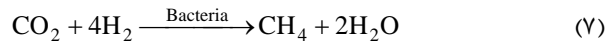
پ. تبدیل پرتوشیمیایی



ت. تبدیل نورشیمیایی



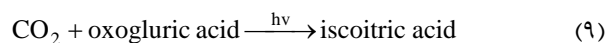
ث. تبدیل زیست‌شیمیایی



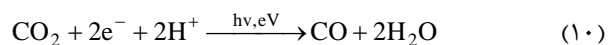
ج. تبدیل الکتروشیمیایی



ج. تبدیل زیست-نورشیمیایی



ح. تبدیل الکترو-نورشیمیایی



از آنجا که کربن دی‌اکسید یک ترکیب شیمیایی پایدار و غیرفعال است، احیای آن نسبتاً چالش‌انگیز و اکثر روشها برپایه انرژی زیاد یا دما و فشار بالا استوار است [۴]. در مقابل، فرایند فوتوکاتالیزوری

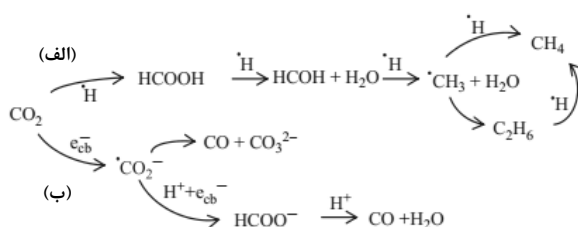
1. Inoue
2. Kohn



در ادامه، TiO_2 و ZrO_2 به عنوان دو مورد از فوتوکاتالیست‌های رایج در زمینه تبدیل فوتوکاتالیزوری کربن دی اکسید بررسی می‌شود.

۵-۱ TiO_2 به عنوان فوتوکاتالیست احیای کربن دی اکسید

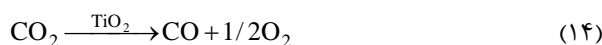
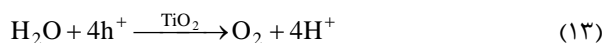
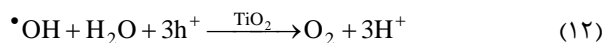
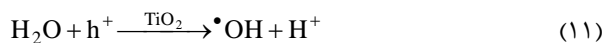
سازوکار احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید هنوز به طور واضح مشخص نیست. بر اساس تحقیقات سابرا مانیار [۱] مشخص شده است که CH_4 می‌تواند از واکنش هشت H^+ فعال با CO_2 تشکیل شود. شکل (۲)، سازوکار احتمالی این واکنش را نشان می‌دهد. بنابر شکل (۲)، واکنش دو CH_3^\bullet می‌تواند تولید C_2H_6 تولید کند که در ادامه نیز C_2H_6 می‌تواند با H^\bullet واکنش دهد و به CH_4 کاهش یابد. در این بررسی، عبور کربن دی اکسید از روی TiO_2 در غیاب کاهنده (H_2 یا H_2O) محصولی به دست نداد، در حالی که افزودن H_2 یا H_2O به احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید را به طور چشمگیری افزایش داد. بنابراین، احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید در حضور H_2 یا H_2O ناشی از H^\bullet به انجام می‌رسد. وقتی H_2 در فرایند فوتوکاتالیزوری به کار رفت، محصول عمده CH_4 بود و تنها مقادیر کمی CO و اتان به دست آمد [۱]. در این مطالعه، با افزایش زمان واکنش بازده تولید CH_4 بر روی TiO_2 افزایش یافت؛ بنابراین، بهره‌گیری از TiO_2 برای احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید بخاطر عدم کاهش فعالیت با گذشت زمان گزینه مطلوبی است [۱].



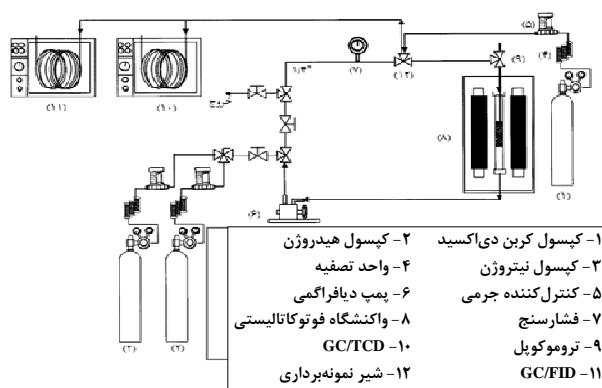
1. Subrahmanyam

۵- سازوکار احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید

برای احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید سازوکارهای مختلفی ارائه شده است. واکنش‌های (۱۱) تا (۱۸) سازوکار واکنش احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید را روی گلوله‌های TiO_2 نشان می‌دهند. بر اثر تابش فوتون با انرژی مناسب در اثر برانگیختگی الکترون از تراز ظرفیت در سطح TiO_2 ، الکترون - حفره ایجاد می‌شود. ابتدا حفره با بخار آب جذب شده روی سطح واکنش می‌دهد که نتیجه آن تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) و یون هیدروژن (H^+) است. در خلال این کنش و واکنش، کار رادیکال کربن ($\bullet\text{C}$) به صورت حدواسط در تولید CO ایجاد می‌شود. سپس رادیکال کربن با یون هیدروژن تولید شده از آب و بعد با الکترون واکنش می‌دهد و به متان (CH_4) تبدیل می‌شود [۲۳]. وجود CO در محصول دلیل احیای ناقص کربن دی اکسید است، که از تولید ناکافی یون هیدروژن در مخلوط واکنش ناشی می‌شود [۲۳]. واکنشگرها شامل آب اشباع شده با کربن دی اکسید در دمای ۲۹۷ کلین است، که نتیجه آن کمتر از ۳٪ رطوبت در جریان گاز است. برخی از یون‌های هیدروژن نیز در سطح کاتالیست با هم واکنش می‌دهند و تولید گاز هیدروژن می‌کنند [۲۳]. ساستر و همکارانش نیز از کاتالیست نیکل بر روی سیلیکا - آلومینا بهره بردند که کربن دی اکسید را در حضور گاز هیدروژن و نور خورشید با گزینش پذیری بالای ۹۵٪ و درصد تبدیل بالای ۹۰٪ به متان تبدیل می‌کند. این کاتالیست قابلیت بازیابی و باز مصرف دارد [۲۴].



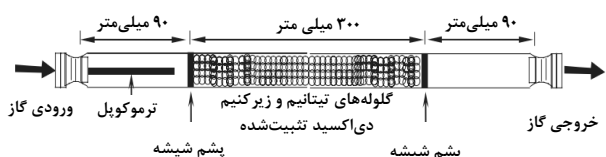
در نهایت:



شکل ۳. طرح کلی سامانه فوتوکاتالیزوری با واکنشگاه نوری ناپیوسته با جریان گردشی [۱]

۲-۶ واکنشگاه فوتوکاتالیستی پر شده^۳

در این نوع واکنشگاه مخلوط گازهای کربن دی اکسید (۹۹/۸٪) و هیدروژن (۹۹/۹۹۵٪) به همراه گاز حامل نیتروژن (۹۹/۹۹۵٪)، خوراک ورودی را تشکیل می‌دادند. کاتالیست‌های TiO_2/ZrO_2 تثبیت شده روی گلوله‌های پرکننده نیز در داخل واکنشگاهی از جنس کوارتز، با طول ۴۸۰ میلی متر و قطر داخلی ۲۲/۵ میلی‌متر قرار داده شدند (شکل ۴). بر این سامانه با چهار لامپ فرابنفش یا فرابنفش نزدیک با توان ۱۵ وات نور تابیده می‌شود. شدت تابش با پرتوسنج و دمای واکنشگاه نوری با ترموکوپل که در مرکز آن قرار گرفته است، اندازه گیری شد [۱]. محصولات واکنش با سرنگ نمونه برداری و با دو نوع کروماتوگراف آنالیز شد که دستگاه GC/FID برای آنالیز کربن دی اکسید و کربن مونوکسید و دستگاه GC/TCD برای آنالیز متان، اتان، هیدروژن و آب مورد استفاده قرار گرفت [۱ و ۲۵].



شکل ۴. طرح کلی سامانه فوتوکاتالیزوری با

فوتو واکنشگاه پر شده [۱]

۳-۶ واکنشگاه نوری بستر ثابت^۴

تان و همکاری [۲۳] برای احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید

کربن دی اکسید می‌تواند مطابق شکل (۲-ب) با الکترون نوار رسانش نیز واکنش و بر روی سطح کاتالیست $CO_2^{\bullet-}$ تشکیل دهد و در ادامه با یون پروتون و الکترون واکنش می‌دهد و به یون فرمات ($HCOO^-$) تبدیل می‌شود. یون فرمات نیز با یون پروتون وارد واکنش می‌شود و H_2O و CO تولید می‌کند. یون پروتون و الکترون مطابق واکنش‌های (۱۹) و (۲۰) تشکیل می‌شوند [۱].



۲-۵ ZrO_2 به عنوان فوتوکاتالیست احیای کربن دی اکسید
مسیر واکنش احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید بر ZrO_2 ساده تر از TiO_2 است [۱]. بنابر آنچه پیشتر گفتیم، تنها محصول واکنش با ZrO_2 ، CO ، و عمده‌ترین مسیر واکنش برای تشکیل CO واکنش $CO_2^{\bullet-}$ با H_2 است [۱] بنابراین، امکان واکنش بین کربن دی اکسید، H^+ و وجود ندارد. مطابق نتایج طیف‌نمایی فرسوخ، تشکیل یون فرمات در فرایند احیای فوتوکاتالیزوری کربن دی اکسید توسط ZrO_2 بیانگر انجام واکنش از مسیر (ب) در شکل (۲) است که در نهایت مصرف و به کربن مونوکسید تبدیل می‌شود [۱].

۶- واکنشگاه‌های به کار رفته برای احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید در فاز گازی

۶-۱ راکتور فوتوکاتالیستی ناپیوسته با جریان گردشی^۲

استفاده از واکنشگاه ناپیوسته برای احیای کربن دی اکسید، به علت سرعت کم واکنش، زمان بر خواهد بود. واکنشگاه فوتوکاتالیستی ناپیوسته با جریان گردشی، به علت فراهم کردن سطح ویژه بیشتر کاتالیست تثبیت شده و توزیع یکنواخت مخلوط گاز در واکنشگاه، موجب کاهش زمان انجام واکنش می‌شود و شرایط آزمایشی را بهبود می‌بخشد [۱ و ۲۵]. این واکنشگاه، مطابق شکل (۳)، از سه بخش اصلی تشکیل شده که شامل مخازن گاز، واکنشگاه نوری و بخش نمونه برداری و تجزیه و تحلیل است.

3. Packed-Bed Photo Catalytic Reactor
4. Fixed Bed Photoreactor

1. Infrared Spectroscopy
2. Circulated Batch Photo Catalytic Reactor

استفاده شد [۲۸]. کاتالیست روی واکنشگاه شیشه‌ای با مساحت ۴/۲ سانتی متر مربع نشانده شد. حجم سامانه واکنش ۲۳۰ میلی لیتر بود. از لامپ زنون با توان ۵۰۰ وات به همراه فیلتر برشی با طول موج‌های بالای ۴۲۰ نانومتر به عنوان منبع تابش بهره گرفته شد. بعد از عملیات آماده‌سازی کاتالیست، منبع تابش روشن و واکنش آغاز شد. در طول واکنش، ۰/۵ میلی لیتر گاز به طور پیوسته از سیستم گرفته و به کروماتوگرافی گازی تزریق شد که افزایش افزایش غلظت متان تولیدی را نشان داد [۲۸].

۶-۶ واکنشگاه پیوسته مونولیتی

در این مورد نانو ذرات TiO_2 به روش غوطه وری بر روی سطوح داخلی مونولیت استوانه‌ای با قطر ۶۰ و طول ۲۰ میلی متر پوشش داده شدند. این کار باعث کوتاه تر شدن مسیر انتقال بار (الکترون - حفره) شده و نفوذ یون‌ها را روی تیتانیا بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، مونولیت با افزایش سطح و حجم، افزایش دبی گاز عبوری، کاهش افت فشار و افزایش میزان کاتالیست بارگذاری شده، عملکرد فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. واکنشگاه شامل لوله استوانه‌ای از جنس استیل ضد زنگ با طول ۵/۵ سانتی متر و حجم کل ۱۵۰ سانتی متر مکعب بود که لامپ ۲۰۰ وات جیوه‌ای به عنوان منبع نور فرابنفش به کار برده شد. خوراک ورودی مخلوط گازهای متان و کربن دی اکسید به نسبت یک به یک بود. محصولات فرایند نیز با سیستم GC/TCD/FID آنلاین آنالیز شدند که نتایج بررسی کربن مونوکسید و اتان را به عنوان عمده‌ترین محصولات به ثبت رساند [۲۹].

۷-۷ پر بازده ترین فوتوکاتالیست‌های استفاده شده در کاهش فوتوکاتالیستی CO_2

به طور کلی فوتوکاتالیست‌های به کار رفته برای احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید عبارت‌اند از:

الف. فوتوکاتالیست‌های استوار بر پایه تیتانیای خالص.

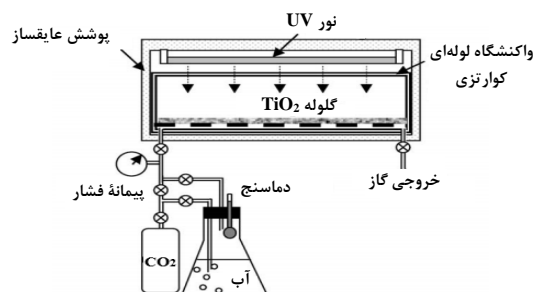
ب. فوتوکاتالیست TiO_2 اصلاح شده با فلزات یا اکسید فلزات.

پ. TiO_2 اصلاح شده با آنیون‌ها.

ت. فوتوکاتالیست TiO_2 پخش شده روی مواد میان منفذی^۲ و

تکیه‌گاههای مختلف.

از یک واکنشگاه بستر ثابت مطابق شکل (۵) استفاده کردند. واکنشگاه با مشخصات ۳۰۰ میلی متر طول، ۷۴ میلی متر عرض و ۳ میلی متر ضخامت بود و از ۸ لامپ، هریک با توان ۱/۶ وات و طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر (UVC) به عنوان منبع نور استفاده شد [۲۳]. در این آزمایش گاز هیدروژن نیز شناسایی شد که نسبت هیدروژن به متان معادل ۰/۶ بود، ولی اکسیژنی مشاهده نشد [۲۳]. در برخی از تحقیقات اکسیژن نیز مشاهده شده است که با CO روی فوتوکاتالیست جذب و باعث انسداد سایت‌های فعال کاتالیست می‌شود [۲۶].



شکل ۵. طرح کلی سامانه فوتوکاتالیزوری با واکنشگاه نوری بستر ثابت [۲۳]

۶-۴ واکنشگاه کوارتزی لوله‌ای^۱

برای کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید با بهره‌گیری از فوتوکاتالیست فلزات نجیب بارگذاری شده و آلاینده شده به TiO_2 ، از یک واکنشگاه کوارتزی لوله‌ای به طول ۲۸ سانتی متر، قطر ۳ سانتی متر و حجم ۱۵۹ میلی لیتر استفاده شد. از لامپ زنون ۳۵۰ وات مجهز به فیلتر ۴۲۰ نانومتر نیز به عنوان منبع تابش بهره گرفتند [۲۷]. محصولات خروجی از واکنشگاه نیز با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) مجهز به آشکارساز یونش شعله ای (FID) با ستون کاپیلاری (۳۰m × ۰/۳۲mm × ۰/۵μm) برای شناسایی ترکیبات آلی و آشکارساز رسانش گرمایی (TCD) برای شناسایی گازهای معدنی، تجزیه و تحلیل شدند که عمده‌ترین محصول واکنش متان به دست آمد [۲۷].

۶-۵ واکنشگاه شیشه‌ای

از این واکنشگاه در کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به متان با بهره‌گیری از فوتوکاتالیست Bi_2WO_6 در حضور کاهنده بخار آب

2. Dispersed
3. Meso Porous

1. Quartz Tubular Reactor

متان و متانول عمده محصول مشاهده شده در احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید روی TiO_2 هستند. البته فرمالدهید، فرمیک اسید و اتانول نیز مشاهده شده است. نکته جالب توجه این که شرایط آزمایش بر بازده و نوع محصولات به شدت تاثیر می گذارد، به طوری که ممکن است احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید روی یک فوتوکاتالیست مشخص، در تحقیقات مختلف به تولید محصولات متفاوتی منجر شود [۴].

ث. فوتوکاتالیست های اکسید تک فلزی^۱، مضاعف و سه تایی. چ. TiO_2 اصلاح شده با حسگرهای نوری [۴]. همانطور که در جدول (۱) مشاهده می شود، بیشترین بازده تبدیل مربوط به گروه فوتوکاتالیست TiO_2 اصلاح شده با فلزات یا اکسید فلزات است. خواص ذاتی تیتانیا مانند اندازه ذرات یا بلورها، نوع فاز (آناز و روتیل)، مساحت سطح، هیدروکسیل های سطح، نقص شبکه، ریخت شناسی (پودر، نانو ذره، نانولوله، نانو میله) و دیگر خواص ذاتی عملکرد کاتالیستی آن را تحت تاثیر قرار می دهند [۴].

جدول ۱. کاتالیست های با بالاترین بازده تولید متان همراه با شرایط آزمایش

شماره ردیف	کاتالیست	نوع واکنشگاه استفاده شده	واکنشگرها	دما	منبع نور / شدت	محصولات $\mu\text{mol/g cat}$	منبع
۱.	$TiO_2/AgBr$ ۲۳.۲٪ وزنی	لوله ای از جنس فولاد ضد زنگ	کربن دی اکسید در ۰.۲ مولار $KHCO_3$	۳۰۸	۱۵۰ وات زنون با فیلتر برشی	$CH_4-128/56$ $CH_3OH-77/78$ $C_2H_4OH-13/28$ $CO-32/14$	[۳۰]
۲.	TiO_2 نشانده شده روی کربن نانوتیوب (MW-CNT)	لوله ای از جنس فولاد ضد زنگ	کربن دی اکسید و بخار H_2O	۳۰۸	فرابنفش ۳۶۵ نانومتر	$CH_4-58/7$ $HCOOH-93/4$ $C_2H_5OH-149/4$	[۳۱]
۳.	Cu اضافه شده به TiO_2	لوله ای از جنس فولاد ضد زنگ با پنجره کوارتزی	کربن دی اکسید در $pH=5/45$	۳۰۸	زنون فرابنفش ۴۵۰ وات	$CH_4-21/8$ $C_2H_4-26/4$ $C_2H_6-2/7$	[۳۲]
۴.	Au / TiO_2	لوله ای از جنس فولاد ضد زنگ با پنجره کوارتزی	کربن دی اکسید در H_2O	۳۴۸	۲۵۴ نانومتر 20mW/cm^2 ۳۶۵ نانومتر 20mW/cm^2 ۵۳۲ نانومتر 350mW/cm^2	CH_4-20	[۳۳]

۸- نتیجه گیری کلی

بر اساس بررسی‌های انجام شده، چون کربن دی اکسید یک ترکیب شیمیایی پایدار و غیرفعال است، احیای آن نسبتاً چالش‌زاست و اکثر روشها (مانند استفاده از فلزات تبدیل گرماشیمیایی و دیگر روشها) برپایه انرژی زیاد یا دما و فشار بالا صورت می‌گیرد. در مقابل، فوتوکاتالیز شرایط ملایم تری با انرژی پایین به دست می‌دهد، به‌ویژه استفاده از انرژی خورشید به عنوان منبع تابش به دلیل در دسترس بودن و پیوسته بودن می‌تواند اهمیت روش فوتوکاتالیزوری را افزایش دهد. علاوه بر این‌ها، برای کاهش انتشار کربن دی اکسید در جو، استفاده از روش فوتوکاتالیستی به علت تولید مواد با ارزش شیمیایی (متان، متانول و دیگر مواد با ارزش شیمیایی) می‌تواند جایگزین روش‌های مرسوم دیگر شود.

بنابر مطالعات انجام شده، برای تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به متان از فوتوکاتالیست‌های بسیاری استفاده شده است که نتایج نشان داده‌اند که نوع کاتالیست بر محصولات ایجاد شده تأثیر چشمگیری دارد، به طوری که با استفاده از کاتالیست‌های استوار برپایه تیتانیا، بهترین بازده تولید متان حاصل می‌شود. همچنین، برای افزایش بازده این فرایند می‌توان به روش‌های مختلفی فوتوکاتالیست‌ها را اصلاح کرد تا به بیشترین میزان بازده محصولات رسید.

علاوه بر این، در فرایند تبدیل فوتوکاتالیزوری کربن دی اکسید به متان شرایط آزمایش بر بازده و نوع محصولات موثر است، به طوری که برای یک فوتوکاتالیست مشخص ممکن است با تغییر شرایط، فرایندی از قبیل جریان ورودی خوراک، نوع واکنشگاه و کاهنده مختلف به تولید محصولات مختلف با بازده متفاوت منجر شود. همچنین، بررسی‌ها نشان داد که به منظور رسیدن به محصول مطلوب مورد نظر در فرایند احیای فوتوکاتالیزوری کربن دی اکسید نوع واکنشگاه نوری از اهمیت زیادی برخوردار است و با استفاده از انواع واکنشگاه نوری با طراحی مهندسی شده می‌توان به محصولاتی مطلوب با فراوانی مورد نظر رسید.

در نهایت مطابق بررسی‌های انجام یافته با استفاده از فرایند فوتوکاتالیزوری نه تنها آلاینده گازی کربن دی اکسید از محیط زیست حذف، بلکه به محصولات با ارزش و قابل استفاده تبدیل می‌شود که در این راستا باید تحقیقات در جهت توسعه

کاتالیست‌های مقاوم، ارزان قیمت و فعال در نور مرئی متمرکز شود تا از نور خورشید در حکم انرژی تجدید پذیر به عنوان منبع تابش در پیشبرد این فرایند استفاده شود که در این صورت اهمیت این فرایند به مراتب بیشتر خواهد شد.

مراجع

- [1] Lo, C. C., Hung, C.-H., Yuan, C. S., Wu, J. F., "Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (19), 1765-1774, (2007).
- [2] Tollefson, J., "How green is my future?", *Nature*, 473, 134-135, (2011).
- [3] Izumi, Y., "Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond", *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (1), 171-186, (2013).
- [4] Jeyalakshmi, V., Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K., Viswanathan, B. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Water: A Step towards Sustainable Fuels and Chemicals. in *Materials Science Forum*. 2013: Trans Tech Publ.
- [5] Ahmed, N., Morikawa, M., Izumi, Y., "Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts", *Catalysis Today*, 185 (1), 263-269, (2012).
- [6] Usubharatana, P., McMartin, D., Veawab, A., Tontiwachwuthikul, P., "Photocatalytic process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas streams", *Industrial & engineering chemistry research*, 45 (8), 2558-2568, (2006).
- [7] Goren, Z., Willner, I., Nelson, A., Frank, A., "Selective photoreduction of carbon dioxide/bicarbonate to formate by aqueous suspensions and colloids of palladium-titania", *Journal of Physical Chemistry*, 94 (9), 3784-3790, (1990).
- [8] Hirano, K., Inoue, K., Yatsu, T., "Photocatalysed reduction of CO₂ in aqueous TiO₂ suspension mixed with copper powder", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 64 (2), 255-258, (1992).
- [9] Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., Honda, K., "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders", *Nature*, 277, 637-638, (1979).
- [10] Inoue, H., Moriwaki, H., Maeda, K., Yoneyama, H., "Photoreduction of carbon dioxide using chalcogenide semiconductor microcrystals", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 86 (1), 191-196, (1995).
- [11] Hori, H., Ishitani, O., Koike, K., Johnson, F., Ibusuki, T., "Efficient carbon dioxide photoreduction by novel metal complexes and its reaction mechanisms", *Energy Conversion and Management*, 36 (6), 621-624, (1995).

- [12] Yoneyama, H., "Photoreduction of carbon dioxide on quantized semiconductor nanoparticles in solution", *Catalysis Today*, 39 (3), 169-175, (1997).
- [13] Kaneco, S., Kurimoto, H., Ohta, K., Mizuno, T., Saji, A., "Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in liquid CO₂ medium", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109 (1), 59-63, (1997).
- [14] Subrahmanyam, M., Kaneco, S., Alonso-Vante, N., "A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C₁-C₃ selectivity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (2), 169-174, (1999).
- [15] Anpo, M., Yamashita, H., Ikeue, K., Fujii, Y., Zhang, S. G., Ichihashi, Y., Park, D. R., Suzuki, Y., Koyano, K., Tatsumi, T., "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts", *Catalysis Today*, 44 (1), 327-332, (1998).
- [16] Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S., "Identification and reactivity of a surface intermediate in the photoreduction of CO₂ with H₂ over ZrO₂", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94 (13), 1875-1880, (1998).
- [17] Sayama, K., Arakawa, H., "Effect of Na₂CO₃ addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77 (2), 243-247, (1994).
- [18] Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S., "Photoreduction of carbon dioxide with hydrogen over ZrO₂", *Chemical Communications*, (9), 841-842, (1997).
- [19] Kohno, Y., Hayashi, H., Takenaka, S., Funabiki, T., Yoshida, S., "Photo-enhanced reduction of carbon dioxide with hydrogen over Rh/TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 126 (1), 117-123, (1999).
- [20] Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S., "Photoreduction of CO₂ with H₂ over ZrO₂. A study on interaction of hydrogen with photoexcited CO₂", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (11), 2635-2639, (2000).
- [21] Cybula, A., Klein, M., Zaleska, A., "Methane formation over TiO₂-based photocatalysts: Reaction pathways", *Applied Catalysis B: Environmental*, 164 (0), 433-442, (2015).
- [22] Yamagata, S., Nishijo, M., Murao, N., Ohta, S., Mizoguchi, I., "CO₂ reduction to CH₄ with H₂ on photoirradiated TS-1", *Zeolites*, 15 (6), 490-493, (1995).
- [23] Tan, S. S., Zou, L., Hu, E., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets", *Catalysis Today*, 115 (1), 269-273, (2006).
- [24] Sastre, F., Puga, A., Liu, L., Corma, A., Garcia, H., "Complete Photocatalytic Reduction of CO₂ to Methane by H₂ under Solar Light Irradiation", *Journal of the American Chemical Society*, 136 (19), 6798, (2014).
- [25] Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M., Tang, J., "A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors", *Catalysis Today*, 224 (0), 3-12, (2014).
- [26] Ikeue, K., Nozaki, S., Ogawa, M., Anpo, M., "Characterization of self-standing Ti-containing porous silica thin films and their reactivity for the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O", *Catalysis Today*, 74 (3), 241-248, (2002).
- [27] Li, X., Zhuang, Z., Li, W., Pan, H., "Photocatalytic reduction of CO₂ over noble metal-loaded and nitrogen-doped mesoporous TiO₂", *Applied Catalysis A: General*, 429, 31-38, (2012).
- [28] Zhou, Y., Tian, Z., Zhao, Z., Liu, Q., Kou, J., Chen, X., Gao, J., Yan, S., Zou, Z., "High-yield synthesis of ultrathin and uniform Bi₂WO₆ square nanoplates benefitting from photocatalytic reduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel under visible light", *ACS applied materials & interfaces*, 3 (9), 3594-3601, (2011).
- [29] Tahir, M., Tahir, B., Amin, N. S., "Photocatalytic CO₂ reduction by CH₄ over montmorillonite modified TiO₂ nanocomposites in a continuous monolith photoreactor", *Materials Research Bulletin*, 63, 13-23, (2015).
- [30] Nguyen, T. V., Wu, J., "Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier", *Applied Catalysis A: General*, 335 (1), 112-120, (2008).
- [31] Xia, X. H., Jia, Z. J., Yu, Y., Liang, Y., Wang, Z., Ma, L. L., "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O", *Carbon*, 45 (4), 717-721, (2007).
- [32] Yamashita, H., Nishiguchi, H., Kamada, N., Anpo, M., Teraoka, Y., Hatano, H., Ehara, S., Kikui, K., Palmisano, L., Sclafani, A., "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts", *Research on Chemical Intermediates*, 20 (8), 815-823, (1994).
- [33] Li, G., Ciston, S., Saponjic, Z. V., Chen, L., Dimitrijevic, N. M., Rajh, T., Gray, K. A., "Synthesizing mixed-phase TiO₂ nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications", *Journal of Catalysis*, 253 (1), 105-110, (2008).