

مروری بر فرایند تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به متانول

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

۱- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز

۲- دانشجوی دکترای 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: ۹۴/۰۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۰

پیامنگار: niaei@yahoo.com

چکیده

گرمایش زمین ناشی از انباشت گازهای گلخانه‌ای در جو یکی از تهدیدهای عمده زیست محیطی قرن بیست و یکم به‌شمار می‌آید. با گسترش نگرانی‌ها، پژوهش در زمینه تبدیل کربن دی اکسید به ترکیبات با ارزش رو به افزایش است. در چند دهه اخیر، توافق علمی برای گیراندازی، تثبیت و فناوریهای برای به چرخه در آوردن کربن دی اکسید افزایش یافته است. امروزه، تولید متانول به عنوان یکی از هیدروکربن‌های پرکاربرد در صنایع مختلف که می‌تواند جایگزین مشتقات نفت خام شود، از اهمیت فراوانی برخوردار شده است. تبدیل فوتوکاتالیستی گاز کربن دی اکسید به ترکیبات با ارزش، علاوه بر کاستن نگرانی از بابت انباشت این آلاینده، مسیری تازه برای تولید ترکیبات سنتزی مشتق از گاز کربن دی اکسید را می‌گشاید. از این رو، در این مقاله مروری، بعد از ارائه روشهای مختلف برای کاربرد و تبدیل کربن دی اکسید، فرآیند تبدیل فوتوکاتالیستی بروز می‌شود و کاتالیست‌ها، واکنش‌های لازم و همچنین انواعی از واکنشگاههای به کار رفته در این فرآیند مورد بحث قرار خواهند گرفت.

کلیدواژه‌ها: تبدیل فوتوکاتالیستی، کربن دی اکسید، گازهای گلخانه‌ای، متانول، محیط زیست

۱. مقدمه

پرتو فروسرخ و بازتابش به زمین، باعث افزایش دمای کره زمین می‌شود. هیئت بین‌المللی تغییرات اقلیمی^۱ پیش‌بینی کرده‌اند که میزان کربن دی اکسید در جو تا سال ۲۱۰۰ میلادی به ۵۹۰ ppm برسد که باعث افزایش دمای کره زمین به اندازه ۱/۹°C خواهد شد. آثار گازهای گلخانه‌ای ناشی از سوزاندن سوخت‌های فسیلی از جنبه‌های مختلف، چون ذوب شدن یخ‌ها و افزایش شتابان

افزایش دمای کره زمین یکی از مشکلات عمده زیست محیطی رویاروی بشر است. کربن دی اکسید یکی از اصلی‌ترین گازهای گلخانه‌ای موجود در جو زمین است و در تغییرات آب و هوا نقش عمده‌ای بازی می‌کند. کربن دی اکسید به دلیل جذب

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

1. International Panel on Climate Change (IPCC)

مدیریت کربن دی اکسید از قرار زیرند [۷]:

الف- استفاده از کربن دی اکسید برای تولید سوخت‌ها: این روش می‌تواند برای تولید انواع حامل انرژی از قبیل متانول و صورت‌های توسعه یافته انرژی، یعنی زیست‌سوخت‌ها، مصرف شود. تولید هیدروژن از طریق الکترولیز (برقکافت) آب و فرایندهای فوتوکاتالیستی با بهره‌گیری از نور خورشید و کاتالیست‌ها برای تولید گاز سنتز که می‌توانند کربن‌دی‌اکسید را به متان تبدیل کنند، انواعی از این فرایندها به‌شمار می‌آیند.

ب- افزایش تولید هیدروکربن‌ها: در این روش از کربن‌دی‌اکسید به عنوان سیال برای افزایش بازیابی هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود، که از طریق تزریق کربن دی اکسید به مخازن هیدروکربنی و نیز انحلال آن در نفت به منظور کاهش گرانی و افزایش سیالیت انجام می‌شود.

پ- معدنی‌سازی^۵ توسط کربن دی اکسید: این روش بر مبنای افزایش سرعت فرسایش مواد معدنی با استفاده از کربن دی اکسید استوار است. معدنی شدن کربنات‌ها فرایند کندی است که از طریق تأثیر گرما، فشار، فرایندهای شیمیایی و افزایش کربن دی اکسید با سرعت بیشتری انجام می‌شود. این کربنات‌ها می‌توانند در تولید مصالح ساختمانی و محصولات سیمانی به کار روند.

ت- تولید مواد شیمیایی: کربن دی اکسید را می‌توان در سنتز طیف وسیعی از مواد شیمیایی از قبیل کربوکسیلات، تولید بسپارها و کمپلکس‌های معدنی به کار گرفت.

۳. روش‌های تبدیل کربن دی اکسید

تبدیل کربن دی اکسید به ترکیبات آلی روش مفیدی است که می‌تواند امکان تهیه سوخت‌ها و مواد شیمیایی را فراهم آورد، برخی از این روش‌ها عبارتند از [۸]:

الف- روش فوتوالکتروشیمیایی^۶

با افزایش میزان کربن دی اکسید جوّی، توجه به فرایندهای فوتوسنتز مصنوعی برای تبدیل این گاز گلخانه‌ای به سوخت‌های با ارزش و ترکیبات آلی افزایش یافته است. روش فوتوالکتروشیمیایی

سطح آب دریاها نیز، دارای اهمیت است [۱]. مصرف منابع سوخت فسیلی باعث افزایش غلظت کربن دی اکسید در جوّ می‌شود [۲]. در منابع، سه روش برای کاهش میزان کربن دی اکسید، شامل کاهش مستقیم انتشار، به دام اندازی^۱ و ذخیره‌سازی^۲ و کاربرد آن بیان شده است [۱]. برای رفع دو مشکل اصلی قرن، یعنی گرمای کره زمین و کاهش سوخت‌های فسیلی، هیدروژن‌دار کردن کاتالیستی کربن دی اکسید دارای اهمیت است [۳].

متانول یک ماده اولیه خام مهم برای صنایع شیمیایی است که به دلیل تولید زیست‌گازوئیل تقاضای زیادی برای آن وجود دارد و به عنوان یک سوخت عالی مطرح است [۴]. متانول می‌تواند در حکم یک حامل هیدروژن مناسب مصرف شود، زیرا به عنوان یک سوخت مستقیم در بعضی انواع سلول‌های سوختی مصرف می‌شود [۵]. امروزه متانول از گازسنتز تولید می‌شود که حاوی مقدار زیادی هیدروژن و کربن مونوکسید است. متانول در تولید محصولات آلی متنوعی در صنعت مصرف می‌شود [۶]. متانول یک ماده شیمیایی مهم در تولید برخی مواد شیمیایی از قبیل فرمالدهید و استیک اسید به‌شمار می‌آید. از متانول برای تولید متیل ترشیو بوتیل اتر^۳، متیل متاکریلات^۴ و نیز به عنوان حلال نیز استفاده می‌شود. امروزه تقاضای بازار جهانی برای متانول در حدود ۳۲ میلیون تن است [۲].

با توجه به آثار نامطلوب گاز کربن دی اکسید و کمبود سوخت‌های فسیلی و نقش کاتالیست‌ها در واکنش‌ها، در مقاله مروری حاضر، بعد از تشریح روش‌های ممکن برای تبدیل کربن دی اکسید، تبدیل فوتوکاتالیستی گاز کربن دی اکسید به متانول، کاتالیست‌های مورد استفاده، واکنش‌های مربوطه و در نهایت واکنشگاه‌های به کار گرفته شده مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت.

۲. فناوری‌های موجود برای مصرف کربن دی اکسید

در چند دهه اخیر، میزان توجه برای ذخیره کربن دی اکسید افزایش یافته است که می‌تواند در کاهش انتشار کربن دی اکسید حاصل از منابع صنعتی نقش مهمی بازی کنند که این امر به نوبه خود می‌تواند به کاهش تغییرات اقلیمی انجامد، اصلی‌ترین فناوری‌ها برای

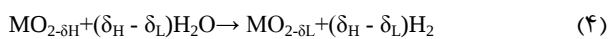
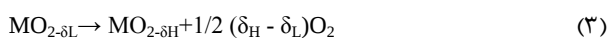
1. Capture
2. Storage
3. Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE)
4. Methyl Methacrylate (MMA)

5. Mineralization
6. Photoelectrochemical

(۲) ایزوستیریک اسید → اکسولوتاریک اسید + CO₂

پ- روش گرمایشیمیایی^۴

این روش برخلاف سایر روش‌های تبدیل کربن دی‌اکسید از قبیل فرایندهای الکترولیز و فوتوالکتروشیمیایی، شامل تبدیل انرژی گرمایی به انرژی شیمیایی است. در این روش، برای تولید گرمایشیمیایی گاز سنتز از آب و کربن دی‌اکسید، از لوله‌های انتقال دهنده گرمای مقاوم استفاده می‌شود که افزایش دما تا ۱۱۰۰°C باعث بهبود کارایی این فرایندها می‌شود. در روش گرمایشیمیایی، تولید سوخت از طریق اکسیدهای فلزی در دو مرحله رخ می‌دهد: که در مرحله اول از کاهش گرمایی اکسیدهای فلزی در دماهای بالا اکسیژن تولید می‌شود، و در ادامه اکسایش مجدد اکسیدهای فلزی کاهش یافته به واسطه کربن دی‌اکسید یا آب برای تولید CO و یا H₂ صورت می‌گیرد. در این فرآیند، مدت زمان لازم برای تولید O₂ کوتاه و از سوی دیگر، سرعت تولید کربن مونوکسید نسبتاً آهسته است. افزایش دما در مسیرهای انتقال گرما برای تولید گرمایشیمیایی گاز سنتز از آب و کربن دی‌اکسید، به بهبود عمل انتقال گرما می‌انجامد که در نهایت کارایی این فرایندها را افزایش می‌دهد. گاز سنتز تولید شده می‌تواند در ادامه به سوخت‌های مایع تبدیل شود و یا برای سنتز مواد شیمیایی به کار رود [۱۲]. واکنش‌های زیر، مسیر فرآیند تبدیل گرمایشیمیایی کربن دی‌اکسید را در حضور اکسیدهای فلزی نشان می‌دهند:



اگر در واکنش (۴) به جای CO₂، H₂O قرار گیرد:

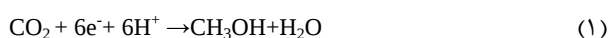


در این واکنش‌ها، MO اکسید فلزی و δ_L و δ_H نسبت‌های غیراستوکیومتری اکسیژن در دماهای پایین و بالا را نشان می‌دهند.

4. Thermochemical

برای فعالسازی مولکول کربن دی‌اکسید غیر فعال به کار می‌رود [۹]. احیای فوتوالکتروشیمیایی کربن دی‌اکسید می‌تواند در تولید مواد شیمیایی مفید از قبیل فرمیک اسید، فرمالدهید، متانول و متان به کار می‌رود. در این روش، برای پیشرفت واکنش در حضور نور، نیم‌رسانا با شکاف انرژی مناسب به کار می‌رود که در نقش کاتالیست عمل می‌کند و روی الکترودها قرار گرفته است که با جذب انرژی نوری جفت الکترون - حفره‌ها را تولید می‌کند و با پیشرفت واکنش، الکترون و پروتون تولید می‌شوند که به تبدیل کربن دی‌اکسید می‌انجامد. فرایندهای اصلی انجام گرفته در این روش عبارتند از:

- ۱- تولید جفت الکترون - حفره‌ها بر اثر تابش نور به سطح کاتالیست و جدایی بار و گیراندازی مواد واکنش دهنده؛
- ۲- واکنش مواد جذب شده؛
- ۳- بازآرایی و واکنش مواد حد واسطه؛
- ۴- تولید و آزاد شدن محصول از سطح واکنش [۱۰]:



ب- روش زیست‌الکتروشیمیایی^۱

در سامانه‌های زیست‌الکتروشیمیایی، ریزاندامگانها واکنش‌های اکسایش و کاهش را برای استفاده از الکتروسیسته کاتالیز می‌کنند. اخیراً پی برده‌اند که ریزاندامگانها می‌توانند در نقش پذیرنده الکترون‌های یک الکتروود عمل کنند و استفاده از ریزاندامگانهای قرار گرفته روی الکترودها به جای کاتالیست‌های شیمیایی یک نوآوری است. خاصیت تکثیر آنها، عملکرد سامانه زیست‌الکتروشیمیایی در pH خنثی و دما و بهای کم الکترودهای کربن به کار رفته در این روش، از ویژگی‌های آن به‌شمار می‌آیند. این روش علاوه بر تولید هیدروژن، هیدروژن پروکسید، آمونیم و اتانول، می‌تواند در تبدیل کربن دی‌اکسید نیز مؤثر باشد. برای بهبود عملکرد این واکنش‌ها روی طراحی این سامانه‌ها تمرکز می‌شود. انواع ریزاندامگانها، ترکیب و برهمکنش بین آنها و تعداد ریزاندامگانها در سطح الکتروود و یا حجم واکنشگاه، عملکرد زیست‌کاتدها را برای تبدیل کربن دی‌اکسید تحت تاثیر قرار خواهند داد [۱۱].

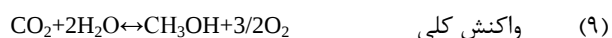
حضور آنزیم^۲ و متیل ویولوژن^۳ برای عملکرد واکنش (۲) به عنوان یک واکنش زیست‌الکتروشیمیایی لازم است [۸]:

1. Bioelectrochemical
2. Enzyme
3. Methylviologen

ت- روش الکتروشیمیایی^۱

یکی از کاربردی‌ترین واکنش‌های الکتروکاتالیستی، کاهش الکتروشیمیایی کربن دی اکسید به هیدروکربن‌ها و الکل‌هاست. کاهش مستقیم الکتروشیمیایی کربن دی اکسید به متانول، یکی از روش‌های کارآمد برای تولید سوخت‌های مایع از قبیل دی متیل اتر و گازولین سنتزی است. فرایندهای الکتروشیمیایی آبی روشی در دسترس برای ذخیره انرژی الکتریکی بدون افزایش میزان کربن دی اکسیدند. واکنش‌های الکتروشیمیایی در فضای بین رسانای الکترون (الکترو) و رسانای یونی (الکترولیت) رخ می‌دهند که الکترون‌ها بین الکترولیت و الکترو جابجا می‌شوند. در این روش، آب در آند اکسید می‌شود و الکترون‌های آزاد شده حاصل در کاتد باعث کاهش کربن دی اکسید به هیدروکربن‌ها و الکل‌ها می‌شوند [۱۰].

این روش از جمله روش‌های کارآمد به‌شمار می‌آید که امکان تبدیل دی اکسید کربن به مواد با ارزش را در شرایط ملایم فراهم می‌آورد. واکنش‌های اکسایش و کاهش در کاتد و آند از این قرارند [۱۳]:



ث- تبدیل کاتالیستی

انجام پژوهش در زمینه هیدروژن‌دار کردن کربن دی اکسید با استفاده از کاتالیست‌های مختلف گزارش شده است. در بررسی انرژی‌های مورد نیاز برای هیدروژن‌دار کردن کاتالیستی، تحقیقات نشان می‌دهند که فرایند غالب الکترولیز آب است؛ این روش برای تبدیل مقادیر بالایی از کربن دی اکسید در مدت زمان کوتاه دارای پتانسیل مناسبی است، در این فرایندها برای دسترسی به میزان تبدیل‌های بالاتر به جداسازی یا بازیابی مواد واکنش‌دهنده نیاز است [۳].

ج- تبدیل فوتوکاتالیستی

این روش برای تبدیل کربن دی اکسید به مواد شیمیایی با ارزش بر اثر تابش نور خورشید و نیز به دلیل فراهم‌سازی یک سوخت پاک دارای پتانسیل بالایی است. تبدیل فوتوکاتالیستی با استفاده از نیم‌رسانا در حضور نور، به عنوان فوتوسنتز مصنوعی نیز شناخته می‌شود. این روش به ویژه با شناسایی نانوفوتوکاتالیست‌ها به پیشرفت پرده‌های نایل آمد، که مانع انتشار کربن دی اکسید می‌شود و محصولات بی ضرری را در دمای اتاق به وجود می‌آورد [۱]. طی فرایند فوتوکاتالیستی می‌توان کربن دی اکسید را در حضور نیم‌رساناهای کاتالیستی WO_3 , TiO_2 , ZnO , CdS , GaP و SiC به فرمیک اسید، فرمالدهید و متانول تبدیل کرد [۱۴].

با توجه به این که هیدروژن‌دار کردن کربن دی اکسید نیازمند دما و فشارهای بالاست، بنابراین می‌توان گفت روش‌های تبدیل فوتوکاتالیستی و فوتوشیمیایی با توجه به استفاده از نور خورشید به عنوان یک انرژی در دسترس با عملکرد در دمای پایین دارای اهمیت‌اند.

۴. تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به متانول

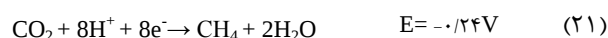
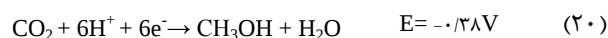
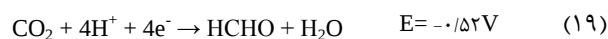
در طول سال‌های گذشته با رشد مشکلات ناشی از انتشار کربن دی اکسید، تحقیقات برای تبدیل مصنوعی آن به سوخت‌ها و مواد شیمیایی با ارزش افزایش یافته است، که می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی، زیستی، الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی اشاره کرد [۱]. در سال ۱۹۷۹، هوندا^۲ و همکاران اش کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به ترکیبات آلی از قبیل فرمیک اسید، فرمالدهید، متانول و متان از طریق ذرات نیم‌رسانای اکسید فلزی و غیر فلزی در آب را گزارش داده‌اند [۱۵]. تبدیل فوتوکاتالیستی ترکیبی از فرایندهای فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی را شامل می‌شود. با وجود آن که کاهش نوری کربن دی اکسید پتانسیل بالایی را بروز می‌دهد، برخی عوامل کلیدی، از جمله عدم تناسب بین توانایی جذب نیم‌رسانا و طیف نوری، کمبود توانایی در جداسازی حاملین بار، کاهش قابلیت انحلال کربن دی اکسید در آب و واکنش رقابتی احیای مولکول آب کارایی این فرایندها را محدود می‌کنند [۱]. فرایندهای اساسی در این روش به سه مرحله تولید حاملین بار (جفت الکترون و حفره‌ها) بعد از جذب فوتون‌های با

2. Honda

1. Electrochemical



کربن دی اکسید از لحاظ ترمودینامیکی مولکول پایداری است که اکسایش و کاهش آن دشوار است. سازوکار تولید متانول از احیای فوتوکاتالیستی CO_2 نسبتاً پیچیده است و بیشتر تحقیقات نشان می‌دهند که این فرایند شامل یک انتقال چندگانه الکترون است، واکنش‌های ممکن در احیای CO_2 در محیط آبی با پتانسیل‌های استاندارد لازم از این قرار رخ می‌دهند:



واضح است که معادلات فرایندهای چندگانه الکترونی معادلات مطلوبی‌اند و به انرژی خیلی کمی برای انتقال الکترون در مقایسه با فرایندهای تک الکترونی نیاز دارند یک ابزار ساده در فرایندهای فوتوکاتالیستی برای مطالعه امکان وقوع واکنش‌ها، موقعیت مرزهای نوار والانس و رسانش است که این نوارها به طور مستقیم مسیر واکنش را پیشگویی می‌کنند. پتانسیل نوار رسانش کاتالیست‌های TiO_2 ، NiO و ZnO مورد استفاده برای این واکنش‌ها در $\text{pH}=7$ به ترتیب، -0.29 ، -0.5 و -0.31 است که در مقایسه با پتانسیل استاندارد واکنش‌ها امکان تولید محصولات مطلوب به اثبات می‌رسد [۱۶].

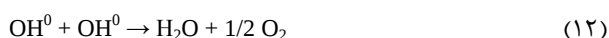
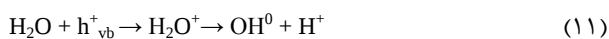
تشکیل H_2CO_3 از طریق تجزیه CO_2 باعث کاهش pH سیستم می‌شود که این پدیده باعث جابه‌جایی پتانسیل نوار رسانش به سمت مقادیر مثبت می‌شود که در ادامه باعث کاهش احتمال تشکیل متانول می‌شود. H_2CO_3 می‌تواند در ادامه باعث انجام واکنش‌های صفحه بعد شود:

انرژی مناسب، جداسازی حاملین بار و انتقال آنها و در نهایت واکنش‌های شیمیایی بین گونه‌های سطحی و حاملین بار تقسیم می‌شود [۱].

احیای نوری CO_2 به محصولات با ارزش از قبیل متانول با استفاده از فرایندهای فوتوکاتالیستی برای بهبود کارایی و بازده محصولات صورت گرفته است و کارایی تبدیل، مدت زمان انجام واکنش و پایداری فوتوکاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶].

۱.۴ سازوکار واکنش‌های تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی‌اکسید

برای ارزیابی فرایند احیای نوری CO_2 به متانول در محیط آبی، توجه به واکنش‌های ممکن بعد از جذب فوتون‌های با انرژی مساوی یا بزرگتر از نوار شکاف، در سطح کاتالیست^۱ مهم است. برانگیختگی نوار شکاف به تشکیل الکترون‌های نوار هدایت^۲ و حفره‌های نوار والانس^۳ (ظرفیت) منجر می‌شود که، به ترتیب، به عنوان جایگاههایی برای اکسایش و کاهش نوری عمل می‌کنند. اکسایش نوری آب بر اثر تابش نور به سطح کاتالیست نیم‌رسانا باعث تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و یون‌های H^+ در حضور حفره‌های نوار والانس می‌شود که در ادامه، رادیکال‌های هیدروکسیل به تولید اکسیژن می‌انجامد و یون‌های H^+ را نیز به کمک الکترون‌های نوار رسانش هیدروژن تولید می‌کنند [۱۶]:



بخشی از CO_2 می‌تواند باعث انجام واکنش‌های زیر شود:

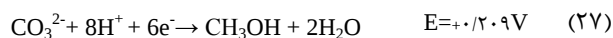
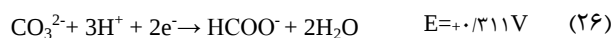
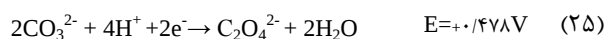
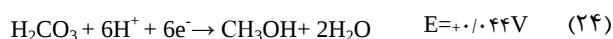
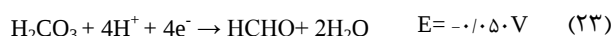
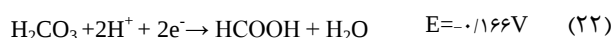


1. Surface of the Catalyst (SC)
2. Conduction Band
3. Valance Band

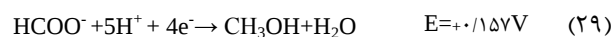
براساس واکنش‌های مطرح شده در این بخش، می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار کاهش کربن دی اکسید از یک مسیر منفرد پیروی نمی‌کند (یعنی احیای کربن دی اکسید آزاد)، بلکه مسیرهای دیگری از جمله احیای H_2CO_3 و یون‌های کربنات نیز به محصول مشابه متانول منجر می‌شود [۱۶].

۲.۴ کاتالیست‌های به‌کار رفته در تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید

TiO_2 یکی از فوتوکاتالیست‌های مهم برای کاهش کربن دی اکسید شناخته می‌شود. با این حال، این فوتوکاتالیست نمی‌تواند نور مرئی را در طیف الکترومغناطیسی جذب کند و تنها می‌تواند ۴٪ از نور خورشید دریافتی را مصرف کند که باعث کاهش بازده فوتوکاتالیستی آن می‌شود [۱۷]. در حضور کاتالیست $TiO_2(1g)$ و ۱۰۰ mL آب و لامپ زنون ۵۰۰W در حکم منبع نوری، کربن دی اکسید اشباع شده می‌تواند به ترتیب با سرعت‌های تشکیل $16 \mu mol h^{-1} g^{-1}_{cat}$ و $3/3 \mu mol h^{-1} g^{-1}_{cat}$ به فرمالدهید و متانول تبدیل شود [۱۸]. بنابر مطالعات انجام شده، کاهش نوری کربن دی اکسید در آب اشباع شده با استفاده از پودر TiO_2 ، تیتانیوم اکسید چسبیده شده روی شیشه وایکر منفذدار^۱ و لایه نازکی TiO_2 با ضخامت ۴mm تحت تابش نور فرابنفش^۲ به مدت ۴۸h انجام شد. نتایج نشان داد که سرعت‌های تشکیل متان توسط این کاتالیست‌ها، به ترتیب، از راست به چپ $14 nmol h^{-1} g^{-1}_{cat}$ ، $2/5 nmol h^{-1} g^{-1}_{cat}$ و $2/1 nmol h^{-1} g^{-1}_{cat}$ هستند که می‌توان نتیجه گرفت سطح فعالیت کاتالیست اهمیت زیادی در این واکنش‌ها دارد. همچنین، در این مطالعه H_2 و CO به عنوان محصولات فرعی تشکیل شدند [۱۸]. بیشتر نیم‌رساناهای مطالعه شده برای کاهش نوری CO_2 ، TiO_2 خالص و TiO_2 آلاییده با فلزات هستند، دلیل اصلی برای کاربرد دامنه‌دار این فوتوکاتالیست‌ها مناسب بودن نوارشکاف برای منابع نور رایج از قبیل لامپ‌هاست [۱۶]. بنابر تحقیقات بسیار، کربن دی اکسید در حضور آب و به واسطه فوتوکاتالیست‌های TiO_2 و Cu آلاییده روی TiO_2 و سایر اکسیدهای فلزی می‌تواند به متان و یا متانول تبدیل شود. کارایی فرایند و انتخاب پذیری محصولات تا

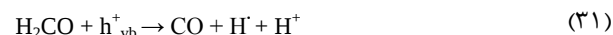
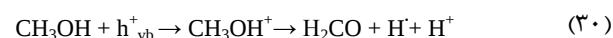


گونه‌های یونی تشکیل شده از واکنش‌های بالا باعث تولید مقدار بیش تری متانول می‌شود:



با مقایسه پتانسیل استاندارد واکنش‌های ۲۲ تا ۲۷، با پتانسیل استاندارد کاتالیست‌ها مشخص می‌شود که این واکنش‌ها از واکنش‌های ۱۶ تا ۲۱ برای انجام واکنش تبدیل کاتالیستی کربن دی اکسید مطلوب‌ترند.

همه واکنش‌های بالا در دمای اتاق انجام می‌شود و وقتی مقدار متانول به میزان مشخص می‌رسد، با آب رقابت می‌کند و متحمل واکنش‌های زیر می‌شود:



اگر موقعیت نوار مرزی نیم‌رسانا برای احیای اکسیژن مناسب باشد واکنش‌های زیر نیز قابل انجام‌اند:



1. Porous Vycor Glass (PVG)
2. Ultra Violet (UV)

۱.۲.۴ هیدروکسیدهای دو لایه^۱ مس و روی برای تبدیل

کربن دی اکسید به متانول

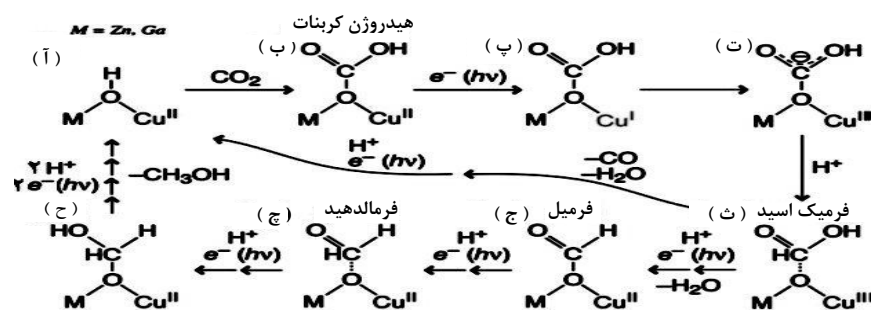
هیدروکسید دو لایه مس و روی یکی از فوتوکاتالیست‌های مناسب در تبدیل کربن دی اکسید به متانول است. در یک بررسی، هیدروکسیدهای دو لایه شامل هیدروکسیدهای مس یا روی سنتز و سپس با گالیم و آلومینیم ترکیب شد و این ترکیبات به عنوان فوتوکاتالیست برای تبدیل کربن دی اکسید به متانول تحت شرایط نور مرئی-فرابنفش با استفاده از هیدروژن به کار گرفته شد [۲۳]. واکنش فوتوکاتالیستی در یک سامانه چرخه‌ای بسته، با استفاده از یاخته‌های کوارتزی با حجم ۱۸۶ ml انجام شد. ۱۰۰ mg کاتالیست LDH به صورت همگن به داخل یاخته افشاند شد. سپس، کاتالیست‌ها تحت تابش نور لامپ زنون ۵۰۰ W قرار گرفتند. نتایج آزمایشی توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد [۲۳]. نتایج نشان دادند که هیدروکسیدهای دو لایه Zn-Al به طور موثری برای کاهش نوری CO₂ فعال است و CO به عنوان محصول اصلی با سرعت $620 \text{ nmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$ تولید می‌شود، در حالی که با وارد شدن Cu به ساختار فوتوکاتالیست LDH، و تشکیل Zn-Cu-Ga LDH، متانول به عنوان محصول اصلی با سرعت $170 \text{ nmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$ تولید می‌شود. انتخاب پذیری متانول با وارد شدن Cu بهبود می‌یابد که این به خاطر برهمکنش سایت‌های Cu با CO₂ و جفت شدن با پروتون‌ها و الکترون‌های نوری تولید شده برای تشکیل متانول است [۲۳].

حد زیادی به نوع کاتالیست وابسته است [۱۹]. یکی از مشکلات اصلی در این فرایند پایین بودن بازده کوانتومی است که از بازترکیبی الکترون - حفره ناشی می‌شود. به منظور حل این مشکل، بحث آرایش فوتوکاتالیست TiO₂ با یون‌های فلزی مطرح می‌شود. گزارش شده است که افزایش یون‌های Cu به ماتریکس TiO₂ می‌تواند باعث بهبود بازده و انتخاب پذیری متانول شود. بازده متانول در مدت زمانی ۶ ساعته در حضور فوتوکاتالیست TiO₂، $809 \mu\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}}$ است، در حالی که در حضور TiO₂ با ۳٪ وزنی CuO، $2655 \mu\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}}$ محاسبه شد. همچنین، بازده کوانتومی از طریق TiO₂ و TiO₂ با ۳٪ وزنی CuO، به ترتیب، ۵/۸۶٪ و ۱۹/۲۳٪ است [۱۹].

Ag بارگذاری شده روی ALa₄TiO₁₅ که فلز A شامل Ca، Sr و Ba است، با انرژی نواریشکاف ۳/۸۵ eV تا ۳/۷۹ eV که دارای ساختار پروسکیتی است، برای کاهش کربن دی اکسید به CO و فرمیک اسید به کار می‌رود [۲۰]. Pt-NP روی TiO₂ به دلیل برخورداری از سرعت زیاد تشکیل هیدروکربن‌ها در فاز گازی، برای احیای فوتوکاتالیستی CO₂ دارای اهمیت است [۲۱]. ZnS نیز برای تبدیل فوتوکاتالیستی CO₂ به متانول توسط لامپ فرابنفش به کار رفته است [۲۲].

جدول ۱. مقایسه سرعت تشکیل و انتخاب پذیری کاتالیست‌های LDH در فرایند تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید به متانول [۲۳].

انتخاب پذیری متانول	سرعت تشکیل متانول	فوتوکاتالیست
۵/۹٪	$39 \text{ nmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$	$[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2^+(\text{CO}_3)^{2-} \cdot m \text{ H}_2\text{O}$
۲۶٪	$130 \text{ nmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$	$[\text{Zn}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Al}(\text{OH})_8]_2^+(\text{CO}_3)^{2-} \cdot m \text{ H}_2\text{O}$
۳۹٪	$51 \text{ nmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$	$[\text{Zn}_3\text{Ga}(\text{OH})_8]_2^+(\text{CO}_3)^{2-} \cdot m \text{ H}_2\text{O}$
۶۸٪	$170 \text{ nmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$	$[\text{Zn}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Ga}(\text{OH})_8]_2^+(\text{CO}_3)^{2-} \cdot m \text{ H}_2\text{O}$

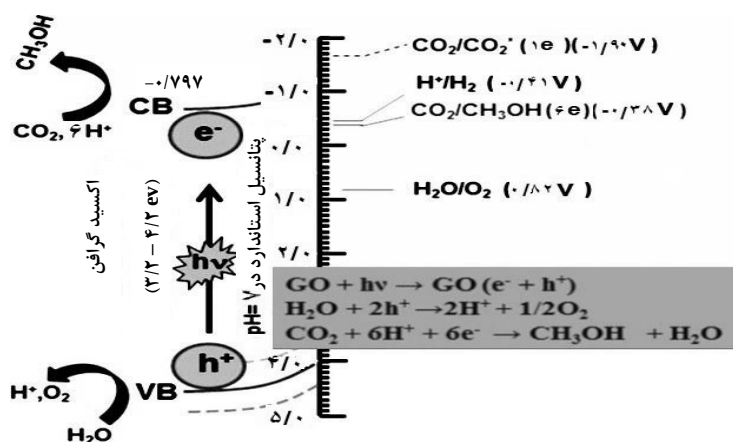


شکل ۱. چرخه فوتوکاتالیستی احیای کربن دی اکسید به متانول یا CO به واسطه کاتالیست‌های Zn-Cu-Ga LDH [۲۳].

فوتوکاتالیست برای اکسایش H_2O باید از پتانسیل نوار والانس فوتوکاتالیست برای احیای CO_2 کمتر باشد. در کاهش فوتوکاتالیستی الکترون‌های نوری تولید شده و حفره‌ها به سطح GO مهاجرت می‌کنند و به جایگاه‌های اکسایش و کاهش به منظور واکنش پیش ماده‌های جذب شده کمک می‌کنند [۲۱]. پتانسیل احیا در اکسید گرافن $-0.79V$ است که مقدار کمتری را از پتانسیل CO_2/CH_3OH ($-0.38V$) دارد، در حالی که پتانسیل اکسایش h^+ $4V$ است که از پتانسیل H_2O/O_2 بالاتر است ($1.82V$) و به عنوان ترکیب پذیرنده عمل می‌کند. این فرایند نشان می‌دهد که الکترون‌های نوری تولید شده و حفره‌های روی مولکول CO_2 تحت تابش، می‌توانند به CO_2 جذب و با H_2O ، برای تولید متانول واکنش دهند. در فرایندهای کاهش نوری CO_2 تنها ترکیب متانول شناسایی شد، گرچه شناسایی سایر محصولات از قبیل CO ، $HCHO$ و CH_4 نیز ممکن بود [۲۱].

۲.۲.۴ اکسید گرافن^۱ به عنوان فوتوکاتالیست برای تبدیل کربن دی اکسید

پنهای نوار اکسید گرافن عریض است و به عنوان یک ترکیب پذیرنده الکترون عمل می‌کند و موجب افزایش انتقال بار می‌شود که این امر به کاهش ترکیب شدن الکترون و حفره^۲ می‌انجامد که در نهایت فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد. احیای فوتوکاتالیستی CO_2 در فاز گازی روی کاتالیست TiO_2 سنتز شده حاوی GO و TiO_2 تجاری به صورت جداگانه تحت شرایط ملایم در یک واکنشگاه پیوسته استوانه‌ای با حجم 300 ml از جنس استیل ضد زنگ پوشش یافته با شیشه و کوارتز توسط لامپ هالوژن $300W$ انجام شد. نتایج نشان داد که سرعت تبدیل برای اکسید گرافن $0.172\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ بود، در حالی که این میزان در صورت استفاده از TiO_2 خالص به عنوان فوتوکاتالیست $0.03\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ است [۲۱]. حالت کلی سازوکار این واکنش شامل اکسایش H_2O و احیای CO_2 است و پتانسیل نوار رسانش



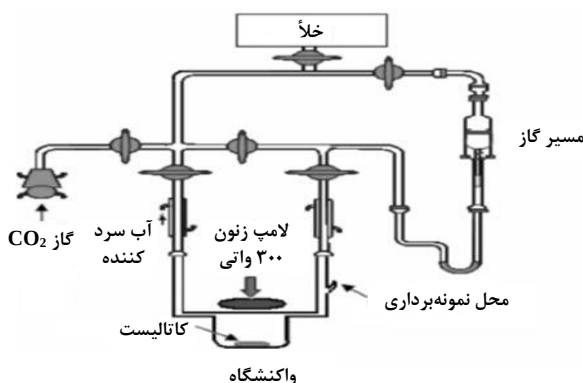
شکل ۲. نمودار سازوکار کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید روی اکسید گرافن [۲۱].

1. Graphene Oxides (GO)
2. Electron-Hole Recombination

۳.۴ واکنشگاههای به کار رفته در احیای فوتوکاتالیستی

کربن دی اکسید

ایجاد و کارانداختن فوتوواکنشگاه یکی از دستاوردهای مهم مهندسی برای افزایش کارایی تبدیل CO_2 به شمار می آید که کاهش میزان فوتون هدر رفته، بهبود تعداد آزاد شدن محصول، و کاهش باز ترکیب بارهای حامل را در پی دارد [۱]. در شکل (۳) واکنشگاه بستر دوغابی^۱ را مشاهده می کنید که فوتوکاتالیست ها در داخل آن به صورت ذرات معلق در یک حالت شبیه به مایع به کار گرفته می شوند. فوتوواکنشگاه با استفاده از همزن برای جلوگیری از رسوب سازی همزده می شود و واکنش با پر شدن واکنشگاه به واسطه گاز CO_2 آغاز می شود. در این واکنشگاه از اعمال خلا به منظور حذف هوا استفاده می شود که این کار در ادامه باعث بهبود خلوص واکنش دهنده ها می شود. این واکنشگاه به عنوان فرایندی ناپیوسته^۲ در یک سیستم دو فازي ناهمگن عمل می کند. نور از فراز واکنشگاه به سیستم وارد و نمونه برداری در زمان های مشخص توسط سرنگ غیر قابل نفوذ در مقابل گاز انجام می شود. بیان این نکته لازم است که انواع لامپ ها، ابعاد واکنشگاه و مقدار آب و فوتوکاتالیست مورد استفاده ممکن است در سیستم های مختلف متفاوت باشد [۱].

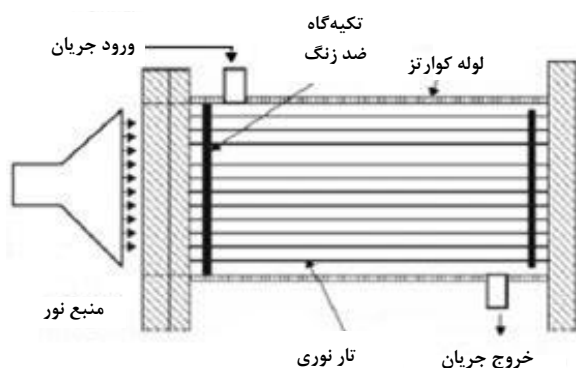


شکل ۳. شکل نموداری فوتوواکنشگاه بستر دوغابی برای کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید [۱].

در سال های اخیر واکنشگاه تار نوری^۳ برای کاهش هدررفت نور ساخته و راه اندازی شده است (شکل (۴)). در واکنشگاه تار نوری، واکنش کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید در حالی انجام

1. Slurry Bed
2. Batch
3. Optical-Fiber

می شود که فوتوکاتالیست روی تار نوری (بستر ثابت) پوشش داده می شود. تار به عنوان یک وسیله به منظور دسترسی به نور مؤثر و یکنواخت عمل می کند. وقتی نور وارد تار می شود، بخشی از نور باز می تابد و بخشی از نورهای عبور کرده باعث برانگیختگی ذرات فوتوکاتالیست می شود [۱]. InTaO_4 به همراه NiO_x برای احیای فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید در واکنشگاه تار نوری به کار گرفته می شود. این کاتالیست ها در واکنشگاه پیرکس دارای لامپ هالوژن 500 W تعبیه شدند که بازده تولید متانول در حضور 1% وزنی NiO ، $1/394\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ در 20 h اولیه آزمایش بود [۲۴]. احیای فوتوکاتالیستی روی فلزات Pd و Rh بارگذاری شده روی فوتوکاتالیست TiO_2 در واکنشگاه تار نوری انجام شد. در این واکنشگاه بازده کوانتومی 0.49% محاسبه شد، در حالی که میزان آن در واکنشگاه پیوسته مرسوم 0.02% است [۱].



شکل ۴. شکل نموداری واکنشگاه تار نوری برای کاهش فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید [۱].

اخیراً، پژوهشگران کربن دی اکسید را در فوتو واکنشگاه های حاوی فیلم نافایونی که با لایه های TiO_2 و ZnO/Cu پوشش داده شده بودند، به عنوان جداکننده پروتون تحت کاهش قرار داده اند. مطابق شکل (۵)، واکنشگاه، فیلم نازکی از TiO_2 و یک الکتروکاتالیست را که با فیلم نافایونی پوشش یافته است، شامل می شود. در این سیستم، برای جلوگیری از واکنش های بین محصولات حاصل از واکنش های اکسایش و کاهش و نیز برای کاهش انرژی لازم برای تصفیه، جداسازی محصول رخ می دهد. به علاوه، استفاده از غشای پروتونی احتمال واکنش بین پروتون و O_2 را کاهش می دهد [۱].

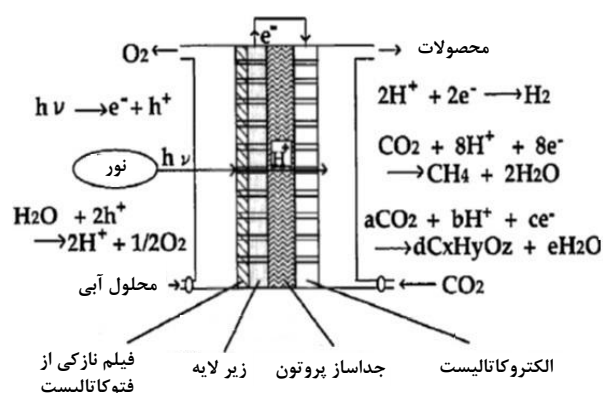
کربن دی اکسید توسط کاتالیست‌های NiO_x بارگذاری شده روی فوتوکاتالیست InTaO_4 مطالعه شده است، به علاوه، در این واکنشگاه تأثیر فلزات Pd و Rh آلاینده روی کاتالیست TiO_2 و افزایش بازده کوانتومی نسبت به واکنشگاه ناپیوسته به اثبات رسیده است. همچنین، برای افزایش جداسازی پروتون‌ها، فوتوکاتالیست مجهز به جداکننده پروتون توسط کاتالیست‌های TiO_2 و ZnO/Cu مورد بررسی قرار گرفته است.

مسئله اصلی در فرایندهای تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید، پایداری نسبی این مولکول است که باید یک کاتالیست مناسب برای افزایش سرعت واکنش انتخاب شود؛ بنابراین، مهمترین دلیل برای موفقیت اندک این فرایندها در صنعت بحث فعالیت و انتخاب‌پذیری نامطلوب کاتالیست‌هاست. بر اساس مطالعات انجام یافته، تبدیل فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید روشی بسیار مناسب است که علاوه بر کاهش دادن آلودگی محیط زیست، در زمینه بازیابی کربن و تولید مواد شیمیایی با ارزش تجاری و سوخت‌های مفیدی چون متانول از اهمیت برخوردار است.

مراجع

- [1] Li, K., An, X., Park, H., K., Khraisheh, M., Tang, J., "A critical review of CO_2 photoconversion: catalysts and reactors", *Catalysis Today*, 224, p: 3-12, (2014).
- [2] Raudaskoski, R., Turpeinen, E., Lenkkeri, R., Pongracz, E., Keiski, R. L., "Catalytic activation of CO_2 : Use of secondary CO_2 for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts", *Catalysis Today*, 144(3), p: 318-323, (2009).
- [3] Bansode, A., Urakawa, A., "Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products", *Journal of Catalysis*, 309, p: 66-70, (2014).
- [4] Olah, G. A., "Beyond oil and gas: the methanol economy", *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), p: 2636-2639, (2005).
- [5] Rozovskii, A. Y., Lin, G. I., "Fundamentals of methanol synthesis and decomposition", *Topics in Catalysis*, 22(3-4) p: 137-150, (2003).
- [6] Bermúdez, J. M., Fidalgo, B., Arenillas, A., Menéndez, J. A., "CO₂ reforming of coke oven gas over a $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst to produce syngas for methanol synthesis", *Fuel*, 94, p: 197-203, (2012).
- [7] Hendriks, C., Noothout, P., Zakkour, P., Cook, G., "Implications of the Reuse of Captured CO_2 for European Climate Action Policies", (2013).
- [8] Scibioh, M. A., Viswanathan, B., "Electrochemical reduction of carbon dioxide: a status report", in *Proc Indian Natn Sci Acad.* (2004).

ترکیب الکتروکاتالیستی مس و روی اکسید می‌تواند ۸۲٪ از کربن دی اکسید را به صورت پایدار به هیدروکربن‌ها تبدیل کند [۲۵].



شکل ۵. سیستم فوتوکاتالیست مجهز به جداکننده پروتون [۱].

۵. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

کربن دی اکسید به عنوان یکی از مهمترین گازهای گلخانه‌ای بر محیط زیست آثار نامطلوبی برجای می‌گذارد. با توجه به کاهش سوخت‌های فسیلی روش‌هایی برای مصرف گاز کربن دی اکسید نیز باید تدوین و به کار برده شود. در میان روش‌های مختلف به منظور تبدیل کربن دی اکسید، در مقاله مروری حاضر، روش فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. احیای فوتوکاتالیستی CO_2 به متانول به دلیل عملکرد این واکنش در دمای محیط و نیز استفاده از نورخورشید به عنوان منبع نور برای تولید حاملین بار، دارای اهمیت ویژه است.

در این روش، بیشتر کاتالیست‌های TiO_2 خالص و آلاینده مورد استفاده است. آلاینده‌های یون‌های فلزی روی این فوتوکاتالیست، باعث کاهش جفت شدگی الکترون و حفره می‌شود که این عمل در نهایت بازده تولید متانول را افزایش می‌دهد. در سال‌های اخیر، تلاش‌هایی برای استفاده از کاتالیست‌های گرافن اکسید و هیدروکسیدهای دو لایه مس و روی، از راه آرایش با فلزات مختلف صورت گرفته است، که عملکرد مطلوب این فوتوکاتالیست‌ها مشاهده شده است. در زمینه واکنشگاه‌هایی تبدیل فوتوکاتالیستی اغلب واکنشگاه‌هایی که در آنها امکان جداسازی حاملین بار و دسترسی به نور مؤثر و یکنواخت وجود دارد، مورد مطالعه و توجه قرار گرفته است. در این زمینه واکنشگاه تار نوری برای احیای فوتوکاتالیستی

- [9] Barton, E. E., Rampulla, D. M., Bocarsly, A. B., "Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell", *Journal of the American Chemical Society*, 130(20), p: 6342-6344, (2008).
- [10] Le, M. T. H., "Electrochemical Reduction of CO₂ to Methanol ", Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College In partial fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Science in Chemical Engineering in The Department of Chemical Engineering, (2011).
- [11] Van Eerten-Jansen, M. C., Veldhoen, M. B., Plugge, C. M., Stams, A. J., Buisman, C. G., Ter Heijne, A., "Microbial community analysis of a methane-producing biocathode in a bioelectrochemical system", *Archaea*, (2013).
- [12] Pearlman, H., Chen, C. H., "Syngas production by thermochemical conversion of CO₂ and H₂O mixtures using a high-temperature heat pipe based reactor", in *SPIE Solar Energy+ Technology International Society for Optics and Photonics*, (2012).
- [13] Albo, J., Alvarez-Guerra, M., Castaño, P., Irabien, A., "Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol", *Green Chemistry*, (2015).
- [14] Adachi, K., Ohta, K., Mizuno, T., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide", *Solar Energy*, 53(2), p: 187-190, (1994).
- [15] Varghese, O. K., Paulose, M., LaTempa, T. J., Grimes, C. A. A., "High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels", *Nano letters*, 9(2), p: 731-737, (2009).
- [16] Yahaya, A. H., Gondal, M. A., Hameed, A., "Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO₂ into methanol", *Chemical physics letters*, 400(1), p: 206-212, (2004).
- [17] Hou, W., Hung, W. H., Pavaskar, P., Goepfert, A., Aykol, M., Cronin, S. B., "Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions", *ACS Catalysis*, 1(8), p: 929-936, (2011).
- [18] 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), p: 171-186, (2013).
- [19] Nasution, H. W., Purnama, E., Kosela, S., Gunlazuardi, J., "Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method", *Catalysis Communications*, 6(5), p: 313-319, (2005).
- [20] Iizuka, K., Wato, T., Miseki, Y., Saito, K., Kudo, A., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Ag cocatalyst-loaded ALa₄Ti₄O₁₅ (A= Ca, Sr, and Ba) using water as a reducing reagent", *Journal of the American Chemical Society*, 133(51), p: 20863-20868, (2011).
- [21] Hsu, H. C., Shown, I., Wei, H. Y., Chang, Y. C., Du, H. Y., Lin, Y. G., Tseng, C. A., Wang, C. H., Chen, L. C., Lin, Y. C., Chen, K. H., "Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion", *Nanoscale*, 5(1), p: 262-268, (2012).
- [22] Tseng, I. H., Wu, J. C. S., "Chemical states of metal-loaded titania in the photoreduction of CO₂", *Catalysis today*, 97(2), p: 113-119, (2004).
- [23] 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(1), p: 123-135, (2011).
- [24] Pan, P. W., Chen, Y. W., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO/InTaO₄ under visible light irradiation", *Catalysis Communications*, 8(10), p: 1546-1549, (2007).
- [25] Ichikawa, S., Doi, R., "Hydrogen production from water and conversion of carbon dioxide to useful chemicals by room temperature photoelectrocatalysis", *Catalysis today*, 27(1), p: 271-277, (1996).