

نانوساختارهای اکسید تیتانیوم در فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی

مریم صفائی

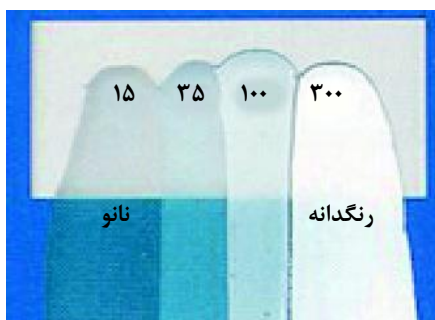
پژوهشکده کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده

اکسید تیتانیوم با اندازه ذره کمتر از $D_{50/3} = 100 \text{ nm}$ ، خواص جالبی را به‌ویژه در کاتالیست‌ها به‌دلیل افزایش نمایی سطح ویژه با کاهش اندازه ذرات نشان می‌دهند. رنگدانه‌های سفید اکسید تیتانیوم با اندازه ذره $D_{50} = 300 \text{ nm}$ بعنوان نانوساختار محسوب نمی‌شوند. نانوساختارهای اکسید تیتانیوم به‌عنوان کاتالیست (در واکنش‌های شیمیایی نظیر آلکیلایسیون آروماتیک‌ها، ایزومریزاسیون آلکان‌ها، دی‌هیدراسیون الکل‌ها و ...)، پایه کاتالیست (در فرایندهای اکسیداسیون و احیا انتخابی نظیر اکسیداسیون CO و دی‌هیدروژناسیون هیدروکربن‌ها، هیدروژناسیون اولفین‌ها هیدرودی‌سولفوریزاسیون، و احیاء ترکیبات نیتروژن‌دار و برای مبدل‌های کاتالیستی SCR و ...) و فتوکاتالیست (برای تصفیه خاک، آب، هوا و سطوح) کاربرد دارند.

واژه‌های کلیدی: اکسید تیتانیوم، نانو، کاتالیست، پایه کاتالیست، فتوکاتالیست

safaeim@ripi.ir

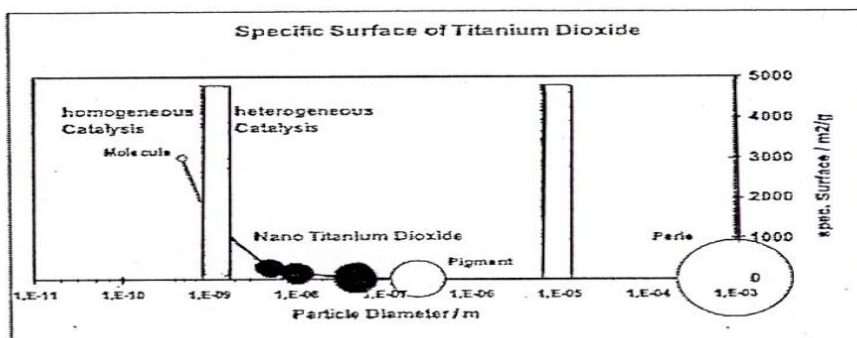


شکل ۱: رنگ سفید تا تقریباً شفاف اکسید تیتانیوم با کاهش اندازه ذرات

ذراتی که دارای اندازه ذره کمتر از $D_{50/3} = 100 \text{ nm}$ هستند خواص جالبی را به‌ویژه در کاتالیست‌ها نشان می‌دهند. این مسئله همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده به‌دلیل افزایش نمایی سطح ویژه با کاهش اندازه ذرات است [۱].

۱- مقدمه

رنگدانه‌های TiO_2 موقعیت تجاری برجسته‌ای در بین رنگدانه‌های مختلف سفید رنگ بدست آورده‌اند. تولید جهانی نسبت به ۷۰ سال گذشته به ۴/۵ میلیون تن در سال افزایش یافته است. اهمیت ویژه TiO_2 به‌عنوان رنگدانه سفید به‌دلیل خواص پراکندگی، پایداری شیمیایی و نداشتن سمیت آن است. رنگدانه‌های TiO_2 دارای اندازه ذره حدود $D_{50} = 300 \text{ nm}$ هستند. اگر چه اندازه ذره در محدوده نانومتر قرار دارد. اما این نوع TiO_2 بعنوان نانوساختار محسوب نمی‌شود. اصطلاح نانو برای اندازه ذرات کمتر از $D_{50} = 100 \text{ nm}$ بکار برده می‌شود. TiO_2 با اندازه ذرات ریز کمتر از 100 nm دارای قدرت پراکندگی کمی هستند، تقریباً هیچ خاصیت رنگدانه‌ای ندارند و به‌عنوان رنگدانه سفید استفاده نمی‌شود. شکل ۱ خواص رنگی اکسید تیتانیوم را برای اندازه ذرات مختلف نشان می‌دهد، که از رنگ سفید تا تقریباً شفاف با کاهش اندازه ذرات تغییر می‌کند. ذرات کوچک‌تر بدلیل توان پراکندگی پایین در طول موج مرئی، شفاف و بی رنگ دیده می‌شوند [۲ و ۱].



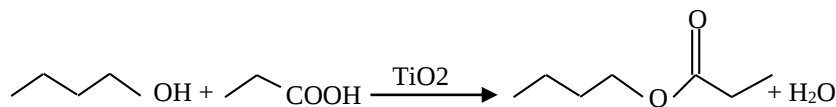
شکل ۲: روند افزایش سطح ویژه با کاهش اندازه ذرات اکسید تیتانیوم

فعال را دارد. مراکز ضعیف برونشتد در فرم گروه‌های Ti—OH یا مراکز لوئیس در فرم Ti پنج کوردینه را روی سطح خود ایجاد می‌کند. بنابراین اکسید تیتانیم می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست اسیدی به‌کار گرفته شود. واکنش‌های شیمیایی نظیر آلکیلاسیون آروماتیک‌ها، ایزومریزاسیون آلکان‌ها، دی‌هیدراسیون الکل‌ها و... با حضور کاتالیست‌های اسیدی پیشرفت می‌کنند. در ادامه به این واکنش‌ها اشاره می‌گردد [۴-۱].

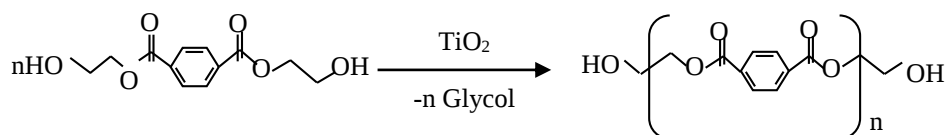
۲- نانوساختارهای اکسیدتیتانیم به‌عنوان فاز فعال کاتالیستی در فرایندهای کاتالیستی

مهم‌ترین هدف در طراحی نانوکاتالیست‌ها، افزایش انتخاب‌پذیری و واکنش‌پذیری مطلوب در فرایند است که منجر به حذف و یا کاهش فرآورده‌های ناخواسته و در نتیجه کاهش انرژی لازم برای سنتز، کوتاه شدن فرایندهای مربوط به جداسازی و خالص‌سازی فرآورده‌ها و در نهایت کاهش قابل توجه هزینه تولید و اقتصادی‌تر کردن فرایند است. زمانی که اکسید تیتانیم نقش فاز

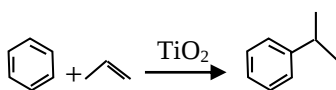
استریفیکیشن ۱- بوتانل با اسید پروپانیک



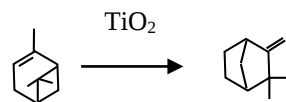
پلی استریفیکیشن در سنتز PET



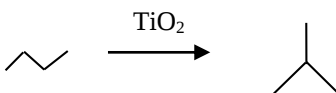
آلکیلاسیون آروماتیک‌ها



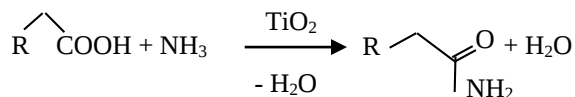
آرایش مجدد α -Pinen به Camphene



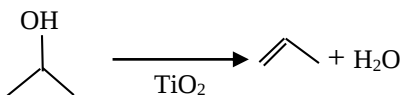
ایزومریزاسیون آلکان‌ها



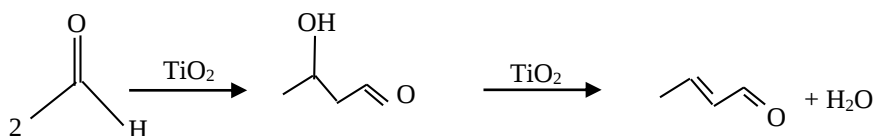
آمیدیشن اسیدهای کربوکسیلیک



دهیدراسیون الکل‌ها



واکنش‌های Aldol

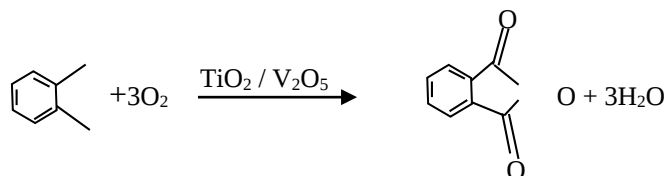


اکسیدهای حلقوی جانبی از آروماتیک‌ها را تولید می‌کنند. و برای اکسیداسیون CO (موتورهای وسایل نقلیه) یا H₂S و برای دی هیدروژناسیون هیدروکربن‌ها نیز استفاده می‌شود. فرایندهای احیاء انتخابی شامل هیدرودی‌سولفوریزاسیون، هیدروژناسیون اولفین‌ها و احیاء ترکیبات نیتروژن‌دار می‌باشد. با توجه به رشد آلودگی محیط زیست در سال‌های اخیر، یک کاربرد بسیار برجسته برای اکسید تیتانیم به‌عنوان پایه برای مبدل‌های کاتالیستی SCR (احیاء انتخابی کاتالیستی) است که برای جداکردن اکسیدهای نیتروژن از گازهای خروجی منتشر شده به‌وسیله کارخانه‌های تولید برق و موتورهای وسایل نقلیه است (DeNOx). این کاتالیست درجهت کاهش NO_x و کنترل آلودگی هوا اهمیت به سزایی دارد [۴-۱].

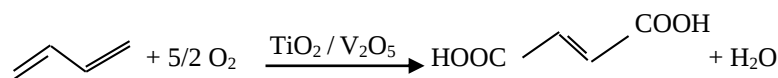
۳- نانو ساختارهای اکسید تیتانیم به عنوان پایه کاتالیست در فرایندهای اکسیداسیون/ احیاء انتخابی

اکسید تیتانیم به‌عنوان پایه خنثی به‌منظور اضافه نمودن اجزاء فعال به‌کار گرفته می‌شود. پوشش‌دهی پایه‌ها با مراکز فعال احیاء/اکسیداسیون (redox) مانند فلزات و دیگر اکسیدها امکان ساخت این نوع کاتالیست‌ها را فراهم می‌کند و در کاربردهای سنتز شیمیایی مانند فرایندهای اکسیداسیون انتخابی و احیاء انتخابی استفاده می‌شوند. استفاده از فن‌آوری نانو در این راستا باعث افزایش حجم حفره، توزیع باریک اندازه حفره و بهبود خواص مکانیکی پایه و در نهایت سبب افزایش راندمان کاتالیست می‌گردد. فرایندهای اکسیداسیون انتخابی، محصولات آلی نظیر انیدرید فتالیک اسید، انیدرید مالیک اسید، فرمالدئید، اپوکسی‌ها و

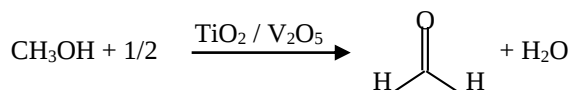
سنتز انیدرید فتالیک اسید



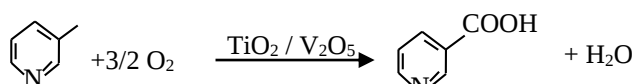
سنتز مالئیک اسید



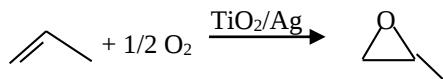
سنتز فرمالدئید



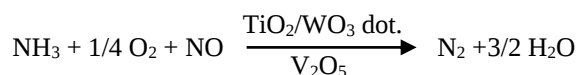
اکسیداسیون حلقوی فرعی هتروآروماتیک‌ها



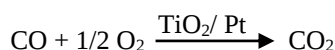
اپوکسیداسیون با اکسیژن



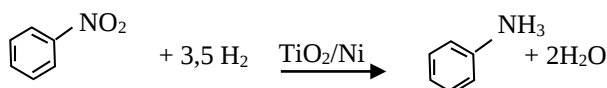
احیاء انتخابی کاتالیستی



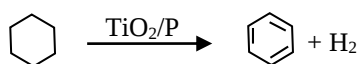
اکسیداسیون CO



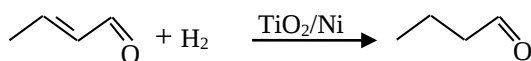
احیاء ترکیبات نیتروژنی



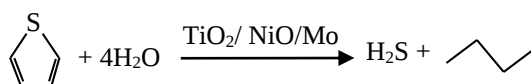
دهیدروژناسیون پیوندهای C-H



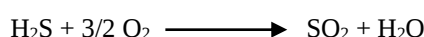
هیدروژناسیون پیوندهای دوگانه



هیدرو دی سولفوریزاسیون تیوفن در نفتا



شکست کاتالیستی گاز باقیمانده در فرایند کلوس



استفاده کرد و هوای موجود در محیط‌های صنعتی و بیمارستانی و یا خانگی را تصفیه کرد. تقریباً هیچ ماده‌ای به غیر از مواد و سطوح جاذب آب که با صابون یا عوامل مشابه فعال شده‌اند، زاویه تماس کمتر از ۱۰° با آب نشان نمی‌دهد. با این وجود این سطوح دوام طولانی در این شرایط ندارند. اما یک فیلم نازک متشکل از فتوکاتالیست اکسید تیتانیم همراه با افزودنی‌های مناسب زمانی که در معرض نور UV قرار می‌گیرند، کشش سطحی آب کاهش پیدا می‌کند و آب به جای قطره‌قطره شدن روی سطح پخش می‌شود و زاویه تماس تقریباً به صفر درجه می‌رسد و شرایط فوق‌آب‌دوستی ایجاد می‌گردد. این فیلم یکنواخت آب از مه‌گرفتگی سطوح آینه‌ها و شیشه‌ها جلوگیری می‌کند و چنانچه از TiO_2 در سطوح بیرونی ساختمان‌ها استفاده شود علاوه بر کاهش غلظت آلاینده‌های موجود در هوا بدلیل آب‌دوست بودن موجب ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی در سطوح می‌گردد [۴-۸].

۵- منابع

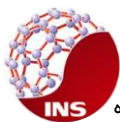
1. B. Proft, M. Dehnen, Nano Titanium Dioxide in Catalytic Applications, VDI Berichte Nr.1803, 63-66, 2003.
2. www.degussa.com
3. G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 10 Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
4. J. Hocken, B. Prott, Nano Titanium Dioxide – Properties and Application, VDI Berichte Nr.1802, 151-156, 2003.
5. M. Hamerski, J. Grzechulska and A.W. Morawski, "Photocatalytic purification of soil contaminated with oil using modified TiO_2 powders", Solar Energy Vol. 66, No. 6, 395-399, 1999.
6. K.Karakulski, "Separation and Purification Technology", 14, 163, 1998.

۴- نانو ساختار اکسید تیتانیم به عنوان فتوکاتالیست برای تصفیه خاک، آب، هوا و سطوح

به منظور حذف آلودگی‌ها از خاک استفاده از روش‌های مرسوم مانند اشتعال، استخراج یا بیولوژیکی به دلیل هزینه بالا، زمان طولانی و بازده و نیز ایجاد آلودگی‌های ثانویه در محیط مناسب نمی‌باشند. با بررسی‌های انجام شده راندمان پاک‌سازی خاک آلوده به مواد هیدروکربنی یا ترکیبات آلی فرارکلردار مانند تری‌کلرواتیلن، تتراکلرواتیلن به وسیله واکنش فتوکاتالیستی نانو ساختارهای اکسید تیتانیم به صورت خالص یا با افزودن مواد متفاوت همراه با نورخورشید در یک مقیاس واقعی تأیید شده که خاک بعد از چند هفته کاملاً پاک می‌شود. این روش تخلیص می‌تواند یکی از تکنولوژی‌های اصلی تخلیص زیست محیطی باشد. این پاک‌سازی می‌تواند به وسیله دوغاب حاوی نانو اکسید تیتانیم با افزودنی‌های مختلف جهت پاک‌سازی خاک آلوده به نفت باشد.

آب‌های روان سطحی و طبیعی خود تا حدی توانایی تصفیه مقدار معینی از آلودگی ناشی از فرسایش و سیلاب را دارند. دلایل اصلی آلودگی آب سطحی و آب زیرزمینی، پساب‌های صنعتی، استفاده زیاد از ضد آفات، کودهای شیمیایی، زباله‌های خانگی دفن شده در زمین و ... می‌باشد. این نوع آب‌های آلوده قادر به تصفیه خودبه‌خودی نیستند و باید فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را به کار برد تا به توان آب را برای مصرف ویژه آماده کرد. قدرت تخریب و تجزیه اکسید تیتانیم در فرایند اکسیداسیون نسبت به اکسیدکننده‌های قوی نظیر کلرین، پراکسید هیدروژن یا ازن که معمولاً در تصفیه آب بکار می‌رود قوی‌تر است. در حال حاضر قابلیت TiO_2 به عنوان فوتوکاتالیست جهت خالص‌سازی کامل آلودگی جزئی برای دستیابی به آب با خلوص بسیار بالا می‌باشد.

TiO_2 تحت تابش نور UV تقریباً قادر به تجزیه همه ترکیبات آلی بر پایه کربن، اکسیژن و هیدروژن است. مناسب‌ترین کاربردها برای روش فوتوکاتالیستی برای غلظت‌های پایین ماده است رفع آلودگی‌های موجود در هوا با استفاده از TiO_2 بسیار مقرون به صرفه است. از TiO_2 می‌توان در دستگاه تهویه هوا



7. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications." BKC, Tokyo, 1990.
8. X. Chen, S.S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", Chem. Rev., 107 (7), 2891-2959, 2007.