

# کاربرد نانوفوتوکاتالیست در تولید گاز سنتز جهت تولید متانول تجدید پذیر: مطالعه آزمایشگاهی و مروری

عبداله گل کاری<sup>۱\*</sup>، ایوب بهمیاری<sup>۲\*</sup>، دانیال سرگزی<sup>۳\*</sup>

۱. فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲. فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی گاز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

۴. بهره بردار ارشد، شرکت پتروشیمی آپادانا خلیج فارس، عسلویه، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: a.golkari@pgapco.ir

مقاله علمی - ترویجی

صفحه ۳۹ - ۵۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۳۰

## چکیده

متانول یکی از چهار ماده شیمیایی اساسی در کنار اتیلن، پروپیلن و آمونیاک است که برای تولید سایر محصولات شیمیایی استفاده می‌شود. تولید صنعتی متانول به گاز سنتز (مخلوطی از  $H_2$ ،  $CO$  و  $CO_2$ )، وابسته است. یکی از روش‌های تولید هیدروژن از منابع تجدید پذیر و آلی، هیدروژن سبز است که تحقیقات در این زمینه به‌عنوان یک سوخت تجدید پذیر در حال توسعه است. دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) به‌عنوان یک گاز گلخانه‌ای و عامل اصلی تغییرات اقلیم جهانی است که با استفاده از مطالعات انجام‌شده، عملیات جذب و بازیافت آن به محصولات و سوخت‌های بارزش در حال انجام است. یکی از روش‌های کاهش  $CO_2$  تولید متانول است. در این مطالعه، با استفاده از روش آزمایشگاهی نانوفوتوکاتالیست و نور UV (روش تجدید پذیر)، گاز سنتز با ترکیب آب و هیدروکربن تولید گردید. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد با تخریب ۸۵/۳ درصد هیدروکربن موجود در آب، کارایی نانوفوتوکاتالیست کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم در تولید گاز سنتز حدود ۱۴ درصد بیشتر از نانوفوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم است. علاوه بر این، فاز کریستالی و ساختار ماده، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی آن با استفاده از اندازه‌گیری‌های XRD، SEM/EDS، TEM/EDS و XPS مورد آزمایش و مورد آنالیز قرار گرفت. این روش کاتالیستی به دلیل کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و آثار زیست‌محیطی در جهت تولید یک سوخت پاک می‌تواند حائز اهمیت باشد. یکی از کاربردهای متانول در خوراک واحد MTBE، جهت افزایش عدد اکتان بنزین است. همچنین، پیشنهاد می‌شود در آینده با کاهش قیمت متانول در بازار جهانی و اهمیت روزافزون مسائل زیست‌محیطی، از طریق مشوق‌های مناسب، جهت سرمایه‌گذاری برای تبدیل متانول به پروپیلن تلاش شود.

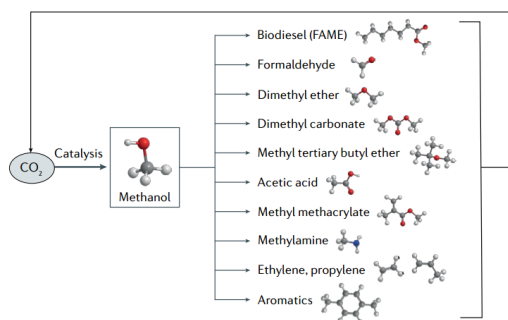
کلیدواژه‌ها: نانوفوتوکاتالیست، گاز سنتز، متانول تجدید پذیر، هیدروژن سبز، واحد MTBE، پروپیلن

## ۱. مقدمه

غلظت دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) در اتمسفر در می ۲۰۲۰ به ۴۱۷ پی پی ام رسیده بود [۱]. این گاز که عامل اصلی اثر گلخانه‌ای است عمدتاً از حمل‌ونقل، صنعت و بخش‌های خانگی انتشار می‌یابد که موجب تغییرات آب و هوایی می‌گردد. در حال حاضر، دو استراتژی برای رسیدگی به افزایش مداوم سطوح  $CO_2$  در کره زمین وجود دارد: جذب و ذخیره کربن [۲] و جذب و استفاده کربن [۳]. استفاده از  $CO_2$  به‌عنوان یک پیش ماده شیمیایی می‌تواند به مصرف کمتر سوخت‌های مبتنی بر



ترمودینامیکی و سینتیکی  $CO_2$  چالش برانگیزتر از  $CO$  است [۱۵]. از نظر ترمودینامیکی، سنتز متانول از  $CO_2$  در دماهای پایین تر و فشارهای واکنش بالا مطلوب است. در دماهای بالاتر واکنش رقابتی جابجایی معکوس آب-گاز<sup>۱</sup> (معادله ۲) اتفاق می‌افتد.

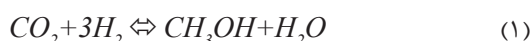


شکل ۱. چرخه کربن متانول، یک مولکول پلت فرم برای صنایع شیمیایی [۱۸].

سایا و همکاران در سال ۲۰۲۱ [۱۹]، به بررسی اقتصادی تولید متانول و پروپیلن از گاز طبیعی در صنایع پتروشیمی در ایران پرداختند. آن‌ها اظهار داشتند، ایران بر اساس ذخایر گاز طبیعی، حائز رتبه دوم در جهان است. فرآیندهای تولید متانول و پروپیلن از طریق گاز طبیعی باعث کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود. نتایج آن‌ها در مورد ارزیابی اقتصادی و تحلیل حساسیت نشان می‌دهد که تبدیل متانول به پروپیلن برای سرمایه‌گذاری جذاب‌تر از فروش متانول خام است. توسعه واحدهای متانول به پروپیلن به دلیل هزینه‌های کمتر سرمایه‌گذاری مقرون به‌صرفه‌تر از ساخت واحد جدید تبدیل گاز به پروپیلن است.

چاکرابورتی و همکاران در سال ۲۰۲۰ [۲۰]، به بررسی تبدیل فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن به متانول با استفاده از روش سبز یکپارچه غشایی<sup>۲</sup> پرداختند. آن‌ها بیان کردند، بررسی‌های جامعی در دو دهه اخیر در مورد رویکردهای جدید موجود در فن‌آوری‌های مختلف برای جذب  $CO_2$  و تبدیل به متانول ارائه شده است. بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد که توسعه فوتوکاتالیست جفت شده  $TiO_2/CuSO_4$  مبتنی بر گرافن، برای تبدیل  $CO_2$  به متانول (۴۰ میلی گرم در گرم کاتالیزور) و جداسازی و خالصسازی پایین دست با استفاده از غشاهای میکروفیلتراسیون (Flux 106 L/m<sup>2</sup>h) بهترین

هیدروکربن مانند بنزین، گازوئیل و سوخت جت کمک کند که در حال حاضر از مواد اولیه فسیلی تولید می‌شوند [۴] و منابع اصلی انتشار گازهای گلخانه‌ای هستند. سنتز سوخت‌ها و مواد شیمیایی از  $CO_2$  می‌تواند بهره‌وری کربن و انرژی فناوری‌های موجود را افزایش دهد و توسعه فرآیندهای صنعتی سبز جدید پایدار را تحریک کند [۵، ۶]. در سال‌های اخیر، انرژی خورشیدی و برق تجدید پذیر به تدریج از نظر اقتصادی با منابع انرژی متعارف مبتنی بر فسیلی رقابتی شده‌اند [۷]. روش‌های کاتالیزوری مختلف، از جمله هیدروژناسیون کاتالیزوری ناهمگن و همگن، کاتالیز آنزیمی، فوتوکاتالیز و الکتروکاتالیز، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در میان محصولات کاهش احتمالی  $CO_2$ ، متانول به دلیل کاربردهای متعدد آن بسیار مطلوب است (شکل ۱). همچنین، متانول برای تولید متیل استرها، اسید چرب، که اجزای اصلی بیودیزل هستند، استفاده می‌شود و همچنین می‌توان آن را مستقیماً با بنزین مخلوط کرد. علاوه بر این، متانول در دما و فشار محیط مایع است که نگهداری و جابه‌جایی آن را آسان می‌کند. ظرفیت تولید متانول در سراسر جهان  $106 \times 110$  تن در سال است [۸] و در حال حاضر از  $106 \times 2$  تن  $CO_2$  استفاده می‌شود [۹]. در واقع، کاهش  $CO_2$  به متانول اغلب به‌عنوان مبنای اقتصاد متانول در نظر گرفته می‌شود [۱۰] از سال ۲۰۱۲، یک کارخانه نمایشی در ایسلند [۱۱] حدود ۴۰۰۰ تن متانول در سال از  $CO_2$  و  $H_2$  تجدید پذیر بر روی یک کاتالیزور ناهمگن Cu-ZnO تولید می‌کند و بنابراین، ۵۵۰۰ تن  $CO_2$  در سال بازیافت می‌گردد. سایر تأسیسات صنعتی برای تبدیل  $CO_2$  به متانول در آلمان [۱۲] و چین [۱۳] در دست توسعه هستند. مسیرهای اصلی کاهش  $CO_2$  به متانول شامل هیدروژناسیون کاتالیزوری ناهمگن و همگن، کاتالیز آنزیمی، فوتوکاتالیز یا الکتروکاتالیز می‌شود. تولید صنعتی متانول بیشتر به گاز سنتز (مخلوطی از  $CO$ ،  $H_2$  و  $CO_2$ )، وابسته است. گاز سنتز عمدتاً از سوخت‌های فسیلی مانند زغال سنگ یا گاز طبیعی و به مقدار کمتر، از مواد اولیه تجدید پذیر (زیست‌توده، ضایعات) تولید می‌شود. یک الگوی تجدید پذیر که  $CO_2$  را با هیدروژن سبز به‌عنوان ماده اولیه ایده‌آلی که منجر به تولید متانول «سبز» در آینده نزدیک خواهد شد، ترکیب می‌کند [۱۴-۱۷].



هیدروژناسیون  $CO_2$  به متانول به دلیل پایداری

1. Reverse water-gas shift (RWGS)
2. Membrane-Integrated Green

گزینه‌های ممکن برای بازیابی کاتالیزور و رشد کیفی محصول است. ارزیابی فنی-اقتصادی آن‌ها نشان می‌دهد که چنین طرحی به دلیل مصرف انرژی و سرمایه بسیار کم، با هزینه کلی سالانه ۰/۸۱ درصد دلار به ازای تولید ۱ کیلوگرم متانول برای کارخانه‌ای به ظرفیت ۲۰ تن در سال مقرون به صرفه است. هدف از این کار پژوهشی و آزمایشگاهی، بررسی فناوری‌های نوین مانند روش‌های نانو فوتوکاتالیست، الکتروکاتالیز جهت تولید هیدروژن سبز و متانول تجدید پذیر است. در کشورهای توسعه یافته، با توجه به کاربردهای متانول در صنایع پایین دستی و مسائل زیست محیطی، روش‌های ذکر شده قابل اهمیت می‌باشند.

## ۲. مروری بر روش‌های تولید گاز سنتز جهت تولید متانول تجدید پذیر

### ۱-۲. روش الکتروکاتالیز

کاهش الکتریکی CO<sub>2</sub> می‌تواند تحت دما و فشار محیط بدون نیاز به تغذیه H<sub>2</sub> انجام شود. این روش با منابع انرژی پاک تجدید پذیر سازگار است زیرا برق تولید شده توسط خورشید و باد می‌تواند برای فعال کردن CO<sub>2</sub> استفاده شود [۱۸]. تحقق کاهش 6H<sup>+</sup>/6e<sup>-</sup> (معادله ۳) به صورت انتخابی آسان نیست و مانند سایر روش‌ها به یک ماده کاتالیزوری فعال و انتخاب‌گر نیاز دارد [۲۱، ۲۲].



الکتروکاتالیز معمولاً در محلول‌های آبی حاوی الکترولیت‌های معدنی (عمدتاً حاوی HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [۲۳-۲۵] در pH تقریباً خنثی یا قلیایی انجام می‌شود [۲۶]. با این حال، الکترولیت همچنین می‌تواند به شکل یک حلال آلی یا مایعات یونی باشد که کارایی القایی<sup>۱</sup> امیدوارکننده‌ای را برای تولید متانول نشان می‌دهد [۲۷، ۲۸]. به طور کلی، چنین محیط‌هایی برای حلالت بیشتر CO<sub>2</sub> شناخته شده‌اند و می‌توانند واسطه‌های باردار را در مسیر رسیدن به متانول تثبیت کنند [۲۹، ۳۰].

### ۱-۱-۲. هزینه تولید متانول الکترولیزی سبز

هزینه متانول الکترولیزی تا حد زیادی به هزینه هیدروژن و CO<sub>2</sub> بستگی دارد. هزینه CO<sub>2</sub> بستگی به منبعی دارد که از آن جذب می‌شود، به عنوان مثال، از زیست توده، فرآیندهای

صنعتی یا روش جذب مستقیم از هوا. هزینه فعلی تولید متانول الکترولیزی در محدوده ۸۰۰-۱۶۰۰ دلار در تن تخمین زده می‌شود با فرض اینکه CO<sub>2</sub> از روش جذب و ذخیره کربن با هزینه ۱۰-۵۰ دلار در تن تأمین شود. اگر CO<sub>2</sub> توسط روش جذب مستقیم از هوا حاصل شود که هزینه‌ها در حال حاضر ۳۰۰-۶۰۰ دلار در تن است، هزینه‌های تولید متانول الکترولیزی در محدوده ۱۲۰۰-۲۴۰۰ دلار در تن خواهد بود [۳۱]. هزینه آینده تولید هیدروژن سبز عمدتاً به ترکیبی از کاهش بیشتر در هزینه تولید برق تجدید پذیر و الکترولیزها و افزایش کارایی و پایداری بستگی دارد. با کاهش پیش‌بینی شده قیمت‌های انرژی تجدید پذیر، انتظار می‌رود هزینه متانول الکترولیزی تا سال ۲۰۵۰ به سطحی بین ۲۵۰ تا ۶۳۰ دلار در تن کاهش یابد [۳۱].

### ۲-۲. متانول تجدید پذیر

متانول تجدید پذیر را می‌توان با استفاده از انرژی‌ها و مواد اولیه تجدید پذیر از دو مسیر تولید کرد.

- بیو متانول از زیست توده تولید می‌شود. مواد اولیه بالقوه زیست توده پایدار، شامل ضایعات و محصولات جانبی جنگل‌داری و کشاورزی، بیوگاز حاصل از دفن زباله، فاضلاب، زباله‌های جامد شهری<sup>۲</sup> و شیرابه‌های صنعت خمیر و کاغذ است.
- متانول الکترولیز سبز با استفاده از CO<sub>2</sub> جذب شده از منابع تجدید پذیر (انرژی زیستی با جذب و ذخیره کربن و جذب مستقیم هوا) و هیدروژن سبز، یعنی هیدروژن تولید شده با برق تجدید پذیر به دست می‌آید.

کمتر از ۰/۲ میلیون تن متانول تجدید پذیر سالانه تولید می‌شود که عمدتاً به صورت متانول زیستی است. متانول تولید شده توسط هر دو مسیر از نظر شیمیایی با متانول تولید شده از منابع سوخت فسیلی یکسان است. علاقه به متانول تجدید پذیر به دلیل نیاز به کاهش تغییرات آب و هوایی به واسطه کاهش یا حذف قابل توجه انتشار CO<sub>2</sub> و به ویژه با تمرکز فزاینده بر حفظ میانگین افزایش دمای جهانی تا بیش از ۱/۵ درجه سانتی‌گراد است.

### ۲-۱-۲. مزایا و چالش‌های متانول تجدید پذیر

- متانول تجدید پذیر را می‌توان از انواع مواد اولیه پایدار مانند زیست توده، زباله یا CO<sub>2</sub> و هیدروژن تولید کرد.

1. Faradaic efficiency
2. Municipal solid waste (MSW)

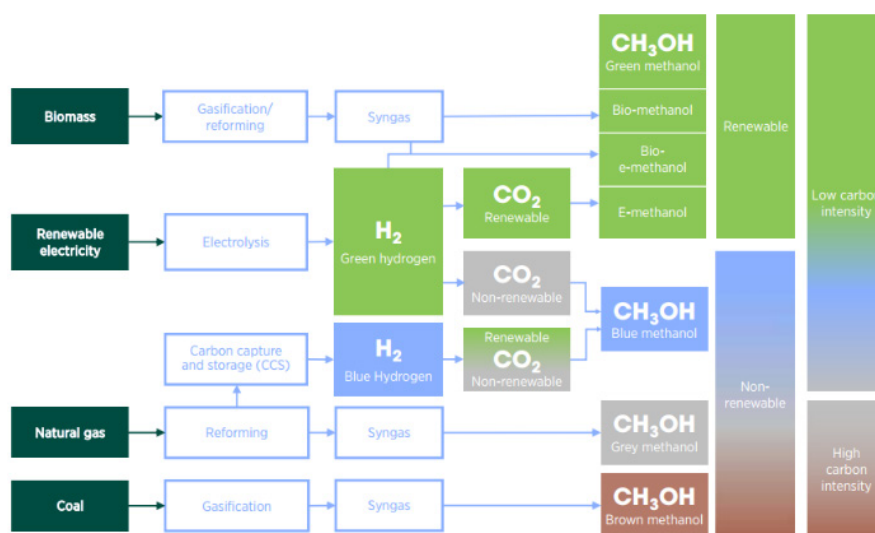


استفاده از آن به جای سوخت‌های فسیلی می‌تواند انتشار گازهای گلخانه‌ای را کاهش دهد و در برخی موارد می‌تواند سایر انتشارات مضر (اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای نیتروژن و ذرات معلق) را کاهش دهد.

هزینه بالاتر آن در مقایسه با جایگزین‌های مبتنی بر سوخت فسیلی است و این تفاوت هزینه برای مدتی باقی خواهد ماند. با این حال، برتری آن در پتانسیل کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در مقایسه با روش‌های موجود است.

- پرداختن به تفاوت‌های فرآیندی و تسهیل در مقیاس تولید و استفاده می‌تواند به کاهش هزینه‌ها کمک کند، اما به مداخلات سیاسی مختلفی نیاز دارد. با مکانیزم‌های حمایتی مناسب و با ایجاد شرایط تولید بهینه، متانول تجدید پذیر می‌تواند به هزینه و قیمت فعلی متانول از سوخت‌های فسیلی نزدیک شود. در (شکل ۲) مسیرهای تولید متانول نشان داده شده است.

- آن یک سوخت همه‌کاره است که می‌تواند در موتورهای احتراق داخلی و در وسایل نقلیه و کشتی‌های هیبریدی و سلول سوختی استفاده شود. در دما و فشار محیط مایع است و به همین دلیل ذخیره، حمل و نقل و توزیع آن آسان است. با زیرساخت‌های توزیع موجود سازگار است و می‌تواند با سوخت‌های معمولی ترکیب گردد.
- در حال حاضر مانع اصلی برای جذب متانول تجدید پذیر



شکل ۲. مسیرهای تولید متانول [۳۱].

در کانادا، شرکت فناوری‌های شیمیایی پیشرفته در حال برنامه‌ریزی برای ساخت یک کارخانه متانول ۵۰۰۰ تنی در روز بر پایه گاز طبیعی و  $CO_2$  اتلافی از صنایع مجاور است و  $H_2$  توسط یک الکترولیزر بزرگ ۶۶۰ مگاواتی تولید شده و انرژی آن توسط هیدروالکتریکس تأمین می‌شود، بنابراین، این کارخانه هیچ دی‌اکسید کربنی را منتشر نمی‌کند و علاوه بر آن مقداری  $CO_2$  منتشر شده توسط صنعت را به متانول الکترولیزی - متانول تولید شده از برق تجدید پذیر، بازیافت می‌کند [۳۳]. مزیت آن نیز این است که نیازی به احداث خط تولید کامل متانول تجدید پذیر نیست و هزینه متانول تجدید پذیر تولید شده را کاهش می‌دهد.

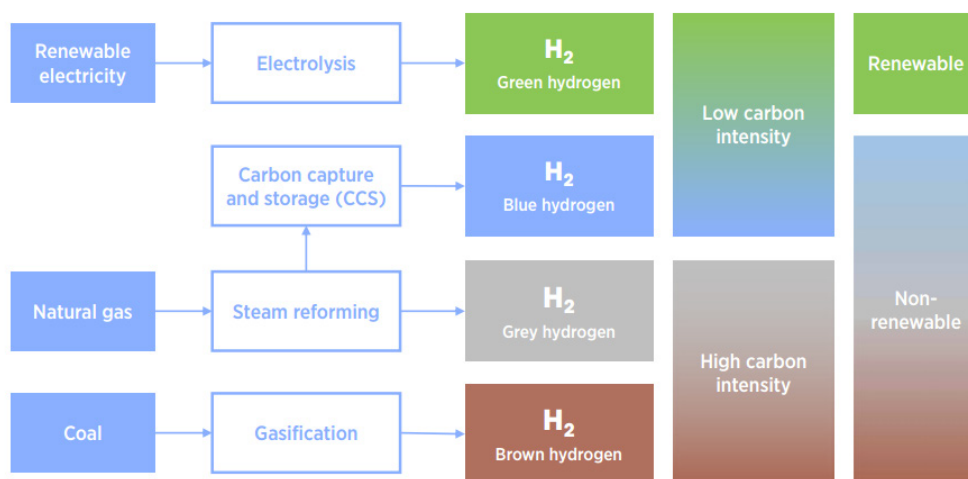
در چین، شرکت بائوفنگ انرژی<sup>۱</sup> ساخت یک نیروگاه تولید هیدروژن سبز را آغاز کرده است که انرژی آن از یک نیروگاه فتوولتائیک<sup>۲</sup> ۲۰۰ مگاوات تأمین می‌شود و حدود ۱۳۰۰۰ تن  $H_2$  در سال (۱۶۰ میلیون مترمکعب) تولید می‌کند [۳۲]. هیدروژن سبز حاصل شده برای افزایش ظرفیت و کاهش انتشار کربن به کارخانه متانول مبتنی بر زغال سنگ تغذیه می‌شود. اکسیژنی که در مرحله الکترولیز تولید می‌شود، جایگزین بخشی از اکسیژن جدا شده از هوا که برای تبدیل زغال سنگ به گاز استفاده می‌شود، هزینه تولید هیدروژن را کاهش می‌دهد. انتظار می‌رود این کارخانه در سال ۲۰۲۱ تولید هیدروژن سبز را آغاز کند [۳۱].

1. Baofeng Energy  
2. Photovoltaic (PV)

همچنین فناوری‌های بزرگ دیگری برای تولید متانول کربن پایین از گاز طبیعی وجود دارد که بازده مشابهی در کاهش انتشار کربن به همراه دارد. جانسون متی<sup>۱</sup> فرآیندی به نام متانول مفهومی پیشرو<sup>۲</sup> را توسعه داده است که از یک ریفرمر گرمایش گازی در ترکیب با یک ریفرمر اتوترمال استفاده می‌شود. این شرکت متانول کربن پایین را با استفاده از برق تجدید پذیر برای تمام محرکه‌های کمپرسور، از جمله کمپرسورهای هوا در واحد جداسازی هوا، تولید می‌کند. هلدر تاپسو<sup>۳</sup> در حال توسعه یک ریفرمر متان در حضور بخار کاملاً الکتریکی فشرده به نام ریفرمینگ متان در حضور بخار الکتریکی<sup>۴</sup> [۳۴] است. تفاوت بین هیدروژن سبز و انواع دیگر هیدروژن در (شکل ۴) نشان داده شده است. در حال حاضر، بیشتر هیدروژن هنوز از سوخت‌های فسیلی (هیدروژن قهوه‌ای و خاکستری) تولید می‌شود. حدود ۴۸ درصد، ۳۰ درصد و ۱۸ درصد به ترتیب از گاز طبیعی، نفت و زغال سنگ تولید می‌شود [۳۵]. تنها حدود ۴ درصد هیدروژن از طریق الکترولیز با استفاده از نیروی الکتریکی از شبکه یا یک منبع تجدید پذیر (هیدروژن سبز) حاصل می‌شود. هیدروژن در حال حاضر توسط طیف متنوعی از صنایع، از جمله صنایع شیمیایی (برای متانول، آمونیاک و پلیمرها)، پالایش (برای هیدروکراکینگ و تصفیه هیدروژنی)، فرآوری فلزات، صنایع هوافضا، شیشه و صنایع غذایی استفاده می‌شود. تحقیقات در زمینه‌ی تولید هیدروژن سبز به‌عنوان یک سوخت تجدید پذیر نیز در حال افزایش است [۳۶].

## ۲-۳. هزینه تولید هیدروژن سبز

الکترولیز آب یک فرآیند انرژی بر است. تولید ۱ تن هیدروژن با بازده تئوری ۱۰۰ درصد به ۳۹,۴ مگاوات ساعت برق نیاز دارد (HHV از  $H_2$ ؛ ۳۳,۳ مگاوات ساعت در تن برای LHV از  $H_2$ ). با این حال، در عمل به ۵۰ مگاوات ساعت در تن نزدیک‌تر است [۳۷، ۳۵]. بنابراین هزینه هیدروژن ارتباط نزدیکی با هزینه برق مورد نیاز برای تولید آن دارد. قیمت برق تجدید پذیر در حال کاهش است. در بسیاری از نقاط جهان، الکتریسیته حاصل از فوتولتائیک خورشیدی و باد ساحلی اکنون ارزان‌تر از منابع سوخت فسیلی است و انتظار می‌رود که در سال‌های آینده به سطوحی حدود ۴/ kWh/¢ و یا کمتر از آن برسد [۳۸]. باقیمت برق ۴/ kWh/¢، تولید هیدروژن از طریق الکترولیز حدود ۲,۵-۳ USD/kg است. برای تولید ۱ تن متانول، ۰,۱۸۸ تن هیدروژن مورد نیاز است. با هزینه ۳ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن، هزینه تمام‌شده هیدروژن مورد نیاز برای تولید ۱ تن متانول معادل ۵۶۰ دلار است. طبق آمار ایرنا<sup>۵</sup> و بسته به سناریوی انرژی، این هزینه باید ۱,۸-۵,۰ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن سبز تا سال ۲۰۳۰ و ۰,۹-۳,۳ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن سبز تا سال ۲۰۵۰ باشد. با ۱ دلار در کیلوگرم، ساخت ۱ تن متانول تنها به حدود ۱۹۰ دلار هیدروژن سبز نیاز دارد [۳۹].



شکل ۳. انواع هیدروژن بر اساس فرآیند تولید [۳۱]

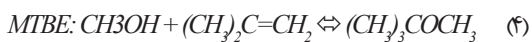
1. Johnson Matthey
2. Leading Concept Methanol
3. Haldor Topsoe
4. Electric Steam Methane Reforming
5. IRENA



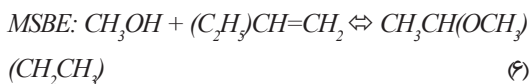
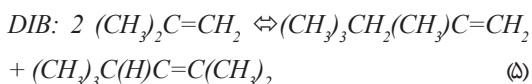
### ۳. کاربردهای متانول

#### ۳-۱. تولید MTBE

یک واکنش برگشتپذیر فاز مایع گرمازا است که از رزین تبادل یونی کاتیونی (پلی استایرن ماکرو متخلخل سولفون) به عنوان کاتالیست در آن استفاده می‌شود. برای هر مول ایزوبوتیلن تبدیل شده، حدود ۳۷/۷ کیلوژول گرما آزاد می‌شود و تعادل ترمودینامیکی میزان تبدیل را تعیین می‌کند [۴۸، ۴۹].



باین حال، ممکن است واکنش‌های جانبی نامطلوبی مانند دایمر ۲،۴،۴-تری متیل - (DIB)، شدن ایزوبوتیلن به دی ایزوبوتن‌ها (TMP-2) و ۲،۴،۴-تری متیل -۲-پنتن (TMP-1) -۱-پنتن دی متیل، (MSBE) و تشکیل متیل سکندری بوتیل اتر انجام شوند. آب (TBA) و ترشری بوتیل الکل (DME) اتر ممکن است با ایزوبوتیلن DME تولید شده در طول تشکیل تشکیل دهد که (TBA) واکنش داده و ترشری بوتیل الکل است. از سوی دیگر، MTBE عدد اکتان ترکیبی آن کمتر از وجود آب باعث کاهش اسیدیته کاتالیست (کاهنده فعالیت) می‌شود و بنابراین دمای واکنش بالاتری لازم است



واحد MTBE پتروشیمی بندر امام، با ظرفیت اسمی ۵۰۰۰۰۰ تن در سال تحت لایسنس یو او پی، پس از جداسازی و تبدیل ایزوبوتان به ایزوبوتن، با استفاده از راکتور بستر ثابت از واکنش متانول و ایزوبوتن در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۰ بار، در سال ۲۰۰۲ احداث گردید. خوراک متانول از پتروشیمی فناوران تأمین می‌شود که می‌توان آن را با استفاده از ریفرمینگ گازهای متان خروجی از فلر با بخار یا با استفاده از فناوری نوین هیدروژن سبز و منابع تولید کربن دی‌اکسید، تأمین کرد. طبق اطلاعات موجود جهت تولید ۵۰۰۰۰۰ تن در سال MTBE، ۱۷۶۰۰۰ تن در سال متانول و ۳۸۲۰۰۰ تن در سال بوتان مورد نیاز است که با تأسیس یک واحد متانول در

برای سنتز بنزین با اکتان بالا افزودنی متیل ترشری بوتیل اتر<sup>۱</sup>، ماده متشکل آلکن، ایزوبوتن، در حال حاضر به عنوان محصول جانبی عملیات پالایشی کراکینگ کاتالیستی یا بخار به دست می‌آید [۴۰]. باین حال، پیش‌بینی می‌شود که عرضه ایزوبوتن از این منابع برای پاسخگویی به تقاضای آینده کافی نباشد [۴۱] و در نتیجه، مسیرهای جایگزین برای این آلکن شاخه‌دار، توسعه یافته یا در حال بررسی است. این فرآیندها شامل هیدروژن زدایی ایزوبوتان [۴۲]، آب زدایی ترشری بوتانول [۴۳] و ایزوبوتانول [۴۴]، اتانولیز متاتیکی جامع آلکن‌های شاخه‌دار [۴۰] و ایزومریزاسیون اسکلتی کاتالیستی بوتن‌های خطی است. مسیر دیگری که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است، جفت شدن مستقیم متانول و ایزوبوتانول [۴۵] است که این دو به عنوان محصولات اصلی، همراه با اتانول و ۱-پروپانول از سنتز کاتالیستی الکل سنگین‌تر هستند [۴۶]. کلیر و هرمان<sup>۲</sup> [۴۶] نشان داده‌اند که اگرچه سنتز MTBE از متانول و ایزوبوتانول از نظر ترمودینامیکی مطلوب است، اما این واکنش از نظر سینتیکی با محدودیت روبرو است. در واکنش مخلوط الکل دوجزئی، با استفاده از میکرو کاتالیست‌های زین اسبی Nafion-H، متیل ایزوبوتیل اتر، MIBE، ایزومر اکتان پایین MTBE، با گزینش پذیری بالا به دست می‌آید. با امبرلیست ۱۵<sup>۳</sup>، کاتالیست رزینی به‌طور صنعتی برای تولید MTBE از متانول و ایزوبوتن [۴۷] استفاده می‌شود، هر دو MTBE و MIBE، در حدود نسبت ۱:۴ از واکنش متانول و ایزوبوتانول به دست می‌آیند.

متیل ترشری بوتیل اتر به دلیل خواص شیمی فیزیکی آن و به عنوان یک افزودنی در بنزین در بین پتروشیمی‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. این ماده به حذف تدریجی افزودنی‌های مبتنی بر سرب کمک می‌کند، عدد اکتان را افزایش می‌دهد (به عنوان یک تقویت کننده اکتان) و به عنوان افزایش دهنده حجم عمل می‌کند [۴۸].

#### ۳-۱-۱. شیمی واکنش

پنج واکنش زیر (معادلات (۴-۸)) در سنتز MTBE در هنگام واکنش ایزوبوتیلن با متانول نقش دارند. سنتز MTBE

1. MTBE
2. Klier and Herman
3. Amberlyst 15

پتروشیمی بندر امام از لحاظ اقتصادی سودآوری بالایی ایجاد می‌شود [۵۰].

است. هزینه سرمایه‌گذاری برای تبدیل GTM به MTP ۲۸۱ میلیون دلار است. واحد MTP علاوه بر پروپیلن، محصولات جانبی با ارزش دیگری را مانند اتیلن، LPG و بنزین نیز تولید می‌کند که اطلاعات اقتصادی آن در (جدول ۱) آورده شده است.

### ۲-۳. تبدیل متانول به پروپیلن

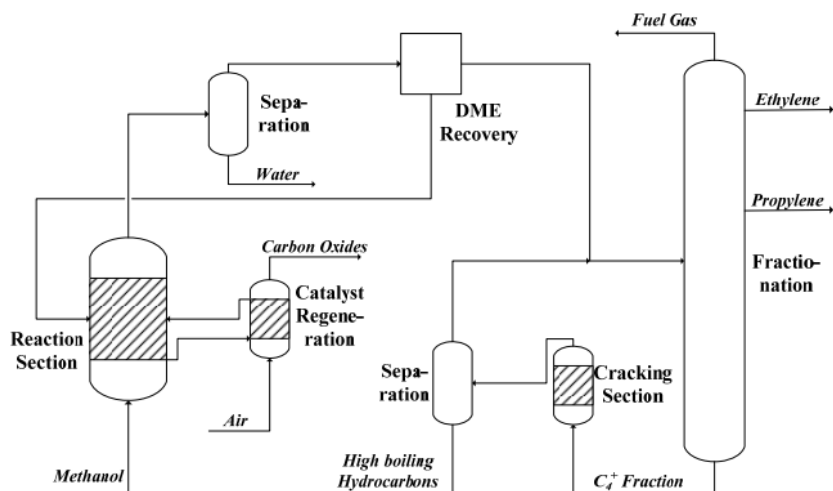
یکی از کاربردهای دیگر متانول، تبدیل متانول به پروپیلن، است.

جدول ۱. اطلاعات اقتصادی برای تبدیل واحد متانول به پروپیلن در ایران

موارد	سناریوی بدبینانه	سناریوی واقع‌بینانه	سناریوی خوش‌بینانه
ظرفیت تولید پروپیلن (هزار تن در سال) [۵۱]	۴۵۲	۴۵۲	۲۵۴
ظرفیت تولید اتیلن (هزار تن در سال) [۵۱]	۲۱/۷۲۵	۲۱/۷۲۵	۱۲/۵۲۷
ظرفیت تولید LPG (هزار تن در سال) [۵۱]	۱۶/۷۴۶	۱۶/۷۴۶	۶۱/۶۴۷
ظرفیت تولید بنزین (هزار تن در سال) [۵۱]	۱۷۰/۶۳	۱۷۰/۶۳	۰۷۱/۳۶
هزینه سرمایه‌گذاری ثابت (میلیون دلار) [۵۳، ۵۲]	۲۸۱	۲۸۱	۱۸۲
مقدار متانول مصرف‌شده (هزار تن در سال) [۵۱]	۱۵۶۶	۱۵۶۶	۶۶۵۱
قیمت متانول مصرف‌شده (دلار بر هر تن)	۷۱/۷۰	۷۱/۷۰	۱۷/۰۷
هزینه کل متانول مصرفی (میلیون دلار)	۱۱۲/۲۷	۱۱۲/۲۷	۲۱۱/۷۲
دستمزد مستقیم (میلیون دلار) [۵۱]	۰/۹۶۹	۰/۹۶۹	۰/۹۶۹
یوتیلیتی (میلیون دلار) [۵۱]	۷/۸۷۳	۷/۸۷۳	۷/۳۷۸
استهلاک (میلیون دلار) [۵۱]	۲/۶۰۲	۲/۶۰۲	۲/۲۰۶
هزینه‌های دیگر (میلیون دلار)	۸/۹۷۵	۸/۹۷۵	۸/۵۷۹
کل هزینه تولید (میلیون دلار)	۱۳۲/۷۷	۱۳۲/۷۷	۲۳۱/۷۷
هزینه تولید واحد (دلار بر تن)	۲۰۰/۸۶	۲۰۰/۸۶	۰۰۲/۶۸
هزینه تولید پروپیلن (دلار بر تن)	۱۳۷/۳۵	۱۳۷/۳۵	۷۳۱/۵۳
قیمت فروش تخمینی پروپیلن در ۲۰۲۳ (دلار بر تن)	۵۴۵	۸۲۱ [۵۴]	۷۹۰۱
قیمت فروش تخمینی اتیلن در ۲۰۲۳ (دلار بر تن)	۵۳۱	۸۰۰ [۵۴]	۹۶۰۱
قیمت فروش تخمینی LPG در ۲۰۲۳ (دلار بر تن)	۲۶۰/۸۷	۳۹۳ [۵۴]	۵۲۵/۲۱
قیمت فروش تخمینی بنزین در ۲۰۲۳ (دلار بر تن)	۴۶۵/۶۸	۶۹۱ [۵۴]	۳۲۹/۳
کل فروش ناخالص (میلیون دلار)	۳۴۱/۷۰	۵۱۲/۹۶	۵۸۶/۰۴
کل فروش خالص (میلیون دلار)	۲۰۸/۹۳	۳۸۰/۱۹	۵۲۵/۳۶
مالیات (میلیون دلار)	۱۸/۸۰	۳۴/۲۲	۷۴/۱۳
کل فروش خالص بعد از مالیات (میلیون دلار)	۱۹۰/۱۳	۳۴۵/۹۷	۸۷۴/۲۳
نرخ بازگشت سرمایه (%)	۶۷/۶۶	۱۲۳/۱۲	۰۷۱/۲۲
بازگشت سرمایه (سال)	۱/۴۷۸	۰/۸۱۲۲	۰/۵۸۷۴

### ۳-۳. تبدیل متانول به الفین

از دیگر کاربردهای متانول، تولید الفین می‌باشد. در این فرآیند ابتدا متانول تبدیل به دی‌متیل اتر گردیده و سپس دی‌متیل اتر به اتیلن و پروپیلن تبدیل می‌شود. فرآیند MTO تحت لایسنس UOP/Hydro با تبدیل داده شده است.



شکل ۴. نمودار جریان فرآیندی تبدیل متانول به الین تحت لایسنس UOP [۵۶، ۵۷].

#### ۴. بخش آزمایشگاهی

در این کار آزمایشگاهی تولید گاز سنتز به وسیله نانو فوتوکاتالیست  $\text{CuCrO}_2$  بر پایه  $\text{CO}_2$ ، بر اساس درصد تخریب متیلن بلو در محلول آبی بررسی شد.

##### ۴-۱. مواد آزمایشگاهی

در این پژوهش از آب مقطر و دیونیزه<sup>۱</sup>، نانوکاتالیست کرومات مس بر پایه‌ی اکسید تیتانیوم ( $\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2$ )، متیلن بلو<sup>۲</sup>، سود<sup>۳</sup> مرک، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد مرک، سدیم کلرید مرک و اتانول ۹۹/۹۹ درصد استفاده شده است.

##### ۴-۲. روش کار

جهت تولید کرومات مس از نیترات کروم آبدار و نیترات مس آبدار استفاده گردید. پس از تولید کرومات مس در شرایط دمایی ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ ساعت در دستگاه اتوکلاو این ترکیب بر روی اکسید تیتانیوم در دمای اتاق سنتز شد که در نهایت نانو فوتوکاتالیست کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم حاصل گردید. این سنتز با استفاده از غلظت‌های متفاوتی از کرومات مس در همزن مغناطیسی با دوره‌های متفاوت انجام شده است. جهت پایداری نانو فوتوکاتالیست ذکر شده به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. در ادامه روش سنتز نانو ذرات کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم توضیح داده شده است.

با استفاده از دستگاه‌های پراش اشعه ایکس<sup>۴</sup>،

1. Deionized Water
2. Methylene Blue
3. NaOH
4. XRD

فن فوتوکاتالیز یکی از روش‌های نوین تولید گاز سنتز است. فوتوکاتالیز به افزایش سرعت یک واکنش شیمیایی با نور و یک کاتالیزور جاذب مناسب اشاره دارد. با توجه به نیاز روزافزون به هیدروژن به‌عنوان سوخت پاک و نیاز به گاز سنتز جهت خوراک واحدهای شیمیایی مانند متانول، تولید هیدروژن به روش نانو فوتوکاتالیستی از نظر مصرف انرژی و زیست‌محیطی جزء فرآیندهای سبز است. این روش کاتالیستی به دلیل کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و آثار زیست‌محیطی در جهت تولید یک سوخت پاک و حذف آلاینده‌های هیدروکربنی از آب‌های آلوده شده، می‌تواند حائز اهمیت باشد. واکنش‌ها اغلب  $\text{H}_2\text{O}$  یا  $\text{H}_2$  را به‌عنوان عوامل کاهنده نشان می‌دهند که پروتون‌ها و الکترون‌های [۵۸] لازم را به‌عنوان بخشی از اکسیداسیون آنها به  $\text{H}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  به ترتیب، تأمین می‌کنند. اصطلاح نسبتاً گمراه‌کننده «فتوسنتز مصنوعی» [۵۹] و [۶۰] زمانی استفاده می‌شود که فوتوکاتالیز به‌طور هم‌زمان شامل کاهش  $\text{CO}_2$  و اکسیداسیون  $\text{H}_2\text{O}$  باشد. معمولاً کاهش فوتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  با  $\text{H}_2\text{O}$  در دما و فشار محیط انجام می‌شود، در حالی که کاهش با  $\text{H}_2$  به شرایط سخت‌تری نیاز دارد [۶۱] و [۶۲-۶۵]. روش کاهش فوتوکاتالیستی  $\text{CO}_2$  با استفاده از  $\text{H}_2\text{O}$  به‌عنوان یک عامل کاهنده سبز و تجدید پذیر در نظر گرفته می‌شود. شرایط ترمودینامیکی، مکانیسم‌ها و سینتیک کاهش  $\text{CO}_2$  توسط نوارو جان در سال ۲۰۲۱ بررسی شده است [۱۸].





UV/ Vis, SAED<sup>۳</sup>, TEM/ HRTEM<sup>۴</sup>, FESEM<sup>۱</sup>, Spectrophotometer, FTIR<sup>۴</sup> و XPS سنتز کرومات مس بر روی اکسید تیتانیوم در ابعاد نانو مورد تأیید قرار گرفت. علاوه بر این، تخریب متیلن بلو محلول در آب در حضور نور یو وی در شرایط دمایی ۲۵ درجه سانتی‌گراد و شدت تابش ۱/۲ میلی وات بر سانتی‌متر مربع با غلظت ۵ میکرو مولار محاسبه گردید. تخریب محلول آبی متیلن بلو با استفاده از اسپکترومتر UV-vis و در طول موج ۶۶۴ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۳-۴. روش سنتز نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)

جهت ساخت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، در ابتدا ۳۰ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک با غلظت (۳۷ درصد وزنی)، ۵ میلی‌لیتر محلول اشباع کلرید سدیم و ۲۵ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه شده در شرایط محیطی و به مدت ۵ دقیقه به صورت یکنواخت هم زده شده و با هم مخلوط شدند و در ادامه ۱ میلی‌لیتر بوتاکسید تیتانیوم اضافه گردید و مخلوط مجدداً به مدت ۵ دقیقه دیگر هم زده شد. بعد از اختلاط و به دست آمدن یک مخلوط کاملاً توزیع‌شده، مخلوط بر روی یک زیر لایه شیشه‌ای<sup>۵</sup> پوشش داده‌شده با فلونور (FTO دارای رسانایی الکتریکی) با ابعاد ۳ در ۵ سانتی‌متر مربع (F:SnO<sub>2</sub>) ساخت شرکت (NSG) قرار داده شد. قبل از استفاده، زیر لایه شیشه‌ای ذکر شده به مدت ۶۰ دقیقه در مخلوطی از آب دی‌یونیزه شده، استون و ۲-پروپانول با نسبت‌های ۱، ۱ و ۱ با دستگاه اولتراسونیک کاملاً تمیز گردید. زیر لایه‌های ذکر شده رسانای الکتریکی بوده و مناسب جهت حرارت دهی و کنترل گرمایی است و جهت استفاده در دامنه گسترده‌ای از کاربردها شامل نمایشگرهای لمسی، پنجره‌های ذخیره کننده انرژی، کاربردهای عایق کنندگی، تجهیزات الکترو نوری و فیلم‌های نوری فوتولتائیک کاربرد دارند. فلونور مورد استفاده از نظر شیمیایی خنثی، از نظر مکانیکی بسیار سخت، مقاوم در برابر دماهای بالا و سایش و نسبتاً ارزان است. سپس فیلمی از مخلوط تهیه‌شده بر روی زیر لایه ذکر شده قرار داده‌شده و مجموعه درون اتوکلاو با لوله‌های تفلونی قرار داده شد به طوری که سمت رسانای آن‌ها رو به سمت پایین

باشد. اتوکلاو از جنس استیل با سطح داخلی از جنس تفلون (با حجم ۱۲۵ میلی‌لیتر) است. شرایط هیدروترمال در این اتوکلاو در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت کنترل شد. زمانی که واکنش هیدروترمال به پایان رسید، اتوکلاو با استفاده از جریان آب به مدت ۲۰ دقیقه خنک شد و زیر لایه‌های شیشه‌ای FTO به‌طور کامل با آب مقطر و اولتراسونیک به آرامی شستشو داده شد و سپس در هوای محیط خشک گردید. فیلم دی‌اکسید تیتانیوم قرار گرفته بر روی زیر لایه، جهت انجام آزمایش‌های بعدی به‌منظور تعیین مشخصات آن و همچنین جهت ساخت فوتوکاتالیست ترکیبی، مورد استفاده قرار گرفت.

#### ۴-۴. روش تولید کرومات مس (CuCrO<sub>2</sub>)

جهت تولید نانو ذرات کرومات مس در ابتدا ۱۵ میلی مول از نیترات کروم آبدار Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O و ۱۵ میلی مول از نیترات مس آبدار Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O با استفاده از همزن مغناطیسی در ۷۰ میلی‌لیتر آب حل شد و در ادامه ۵ گرم سود اضافه گردید. این محلول به مدت ۶۰ ساعت در دمای حدود ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد در یک اتوکلاو با محفظه تفلونی قرار داده شد. در پایان کار زمانی که اتوکلاو به‌صورت طبیعی تا دمای اتاق سرد شد، رسوب سبز تیره‌رنگی حاصل شد. این رسوب با استفاده از ماشین شستشوی گریز از مرکز، چندین بار با اسیدکلریدریک رقیق و الکل مطلق شستشو داده شد. این روش دارای بازدهی بالا بوده و محصولی در ابعاد نانو ایجاد می‌نماید.

#### ۵-۴. سنتز نانو ذرات کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم

به‌منظور ساخت فوتوکاتالیست ترکیبی کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم از روش پوشش دهی دورانی<sup>۶</sup> استفاده گردید. از این روش برای نشان دادن لایه‌های نازک و یکنواخت مواد بر روی یک زیرساخت مسطح استفاده می‌شود. در این فرآیند معمولاً مقدار ناچیزی از ماده پوشش‌دهنده بر روی مرکز زیر لایه قرار می‌گیرد. زیر لایه ممکن است دارای سرعت چرخش ناچیز باشد یا اصلاً چرخشی نداشته باشد و روی صفحه گردان ثابت می‌شود تا در هنگام چرخش سریع

1. Field emission scanning electron microscopy
2. Transmission electron microscopy
3. Selected area electron diffraction
4. Fourier Transform Infrared
5. FTO substrates
6. Spin-coating



به اطراف پرتاب نشود. جهت توزیع فیلم بر روی زیر لایه، صفحه گردان با سرعت زیاد چرخانده می شود و به دلیل نیروی گریز از مرکز ایجاد شده، ماده پوششی بر روی سطح زیر لایه توزیع می شود. جهت ساخت فوتوکاتالیست ترکیبی با این روش، مقدار مشخصی از نانو ذرات کرومات مس با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت به خوبی در الکل خالص هم زده شده و توزیع گردید. مطابق با توضیحات ارائه شده در بالا، زیر لایه شیشه‌ای پوشش داده شده با فلئور که روی آن فیلمی از نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم رسوب داده شده بود، درون دستگاه قرار گرفته و محلول حاوی نانو ذرات کرومات مس بر روی زیر لایه قرار داده شد. در طول آزمایش‌ها حجم سوسپانسیون نانو ذرات کرومات مس ثابت نگه داشته شد. با این روش نانو ذراتی ترکیبی با مقادیر مختلفی از نانو ذرات کرومات مس با تنظیم غلظت سوسپانسیون در محدوده ۰/۲۵ تا ۱ گرم بر لیتر و تعداد دور از ۵ الی ۱۵ به دست آمد. بعد از آنکه فیلم‌های ترکیبی به مدت یک ساعت در هوا در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شد، فوتوکاتالیست کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم به دست آمد.

#### ۴-۶. نتایج آزمایشگاهی

در این مطالعه به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم و فوتوکاتالیست کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم، تجزیه محلول آبی متیلن بلو با استفاده از تابش نور UV مورد آزمایش قرار گرفت. سینتیک تخریب متیلن بلو به دلیل غلظت اولیه پایین متیلن بلو، مطابق با مدل سینتیکی درجه اول است. معادله فوق به صورت زیر بیان می شود:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1+kC)} \quad (1)$$

در این رابطه

$r$  نرخ تخریب واکنش دهنده با واحد  $(\text{mg L}^{-1}\text{h}^{-1})$

$C$  غلظت واکنش دهنده (متیلن بلو)  $(\text{mg L}^{-1})$

$t$  زمان تابش است. زمانی که غلظت اولیه بسیار کم باشد، معادله به مدل مرتبه اول ظاهری ساده می شود:

$$\rightarrow -\int_{C_0}^C \frac{(1+kC)}{C} dC = \int kK dt \rightarrow \ln(C_0/C) = kKt = Kapp \times t \quad (2)$$

در این رابطه  $C_0$  غلظت متیلن بلو بعد از جذب و دفع تعادلی،  $Kapp$  ثابت نرخ مرتبه اول ظاهری<sup>۱</sup> است. بازدهی

تخریب متیلن بلو طبق ثابت نرخ مرتبه اول ظاهری به ترتیب در (شکل ۵) و (جدول ۱) داده شده‌اند. بازدهی تخریب با فرمول زیر محاسبه می گردد.

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه  $C$  و  $C_0$  غلظت‌های واکنش دهنده (متیلن بلو)  $(\text{mg L}^{-1})$  در زمان‌های مختلف و زمان اولیه می باشند. نرخ واکنش تخریب نیز با رابطه زیر قابل محاسبه است.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (4)$$

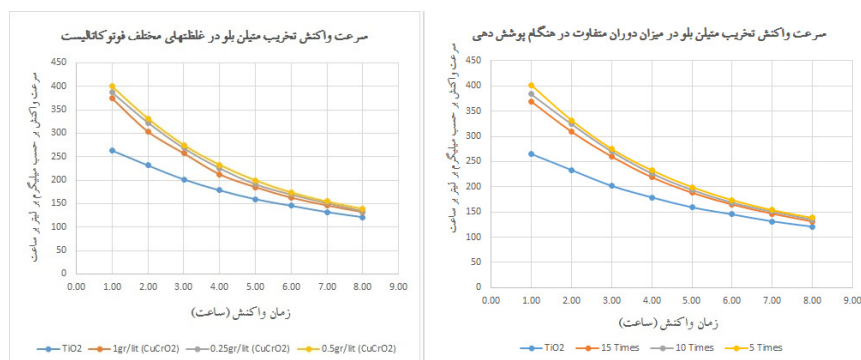
با داشتن میزان غلظت ماده واکنش دهنده در هر زمان می توان سرعت واکنش را محاسبه نمود. مقادیر مربوط به سرعت واکنش تخریب متیلن بلو در حضور فوتوکاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم و فوتوکاتالیست ترکیبی کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم در (شکل ۵) نشان داده شده است. می توان مشاهده نمود بازدهی تخریب و ثابت نرخ مرتبه اول ظاهری فوتوکاتالیست کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم خالص افزایش یافته است. افزودن نانو ذرات کرومات مس نقش مهمی در فرآیند تخریب بازی می کند، بنابراین مقادیر مختلفی از نانو ذرات کرومات مس با تنظیم غلظت سوسپانسیون (۰/۲۵ تا ۱ گرم بر لیتر) و تعداد دوران ۵، مورد استفاده قرار گرفت. از (شکل ۶)، مشاهده می شود نمونه سوسپانسیون B با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر کرومات مس دارای بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی و بازدهی تخریب ۸۵/۳ درصدی در حدود ۱/۱۴ برابر دی‌اکسید تیتانیوم (۷۴/۶ درصد) است. بازدهی تخریب با افزایش غلظت کرومات مس از ۰ تا ۰/۵ گرم بر لیتر از ۷۴/۶ درصد تا ۸۵/۳ درصد افزایش یافته است. بازدهی تخریب افزایش یافته را می توان به لایه‌های ناهمگون p-n بین نانو ذرات کرومات مس و نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم با روش پوشش دهی دورانی نسبت داد. بالاتر رفتن لایه‌های ناهمگون کرومات مس تشکیل شده می تواند فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر را در طول فرآیند فوتوکاتالیستی سبب شود. باین وجود بازدهی تخریب فوتوکاتالیست ترکیبی کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش غلظت سوسپانسیون از ۰/۵ گرم بر لیتر تا ۱ گرم بر لیتر، از ۸۵/۳ درصد به ۸۱/۱ درصد کاهش یافت. این مسئله می تواند ناشی از غلظت بالای سوسپانسیون کرومات مس

1. Apparent first-order rate constant

باشد که سبب می‌شود نانو ذرات کرومات مس بیشتری بر روی نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم نشست و سبب تجمع نانو ذرات و افزایش شانس ترکیب مجدد زوج‌های حفره‌ها- الکترون‌ها شود. از طرف دیگر اگر مقدار زیادتری نانو ذرات کرومات مس بر روی سطح نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم بنشیند می‌تواند منجر به کمتر شدن میزان جذب نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم شده و سبب ایجاد یک فعالیت فوتوکاتالیستی ضعیف گردد. آزمایش تخریب متیلن بلو (ماده هیدروکربنی) در (جدول ۲)، گزارش گردید.

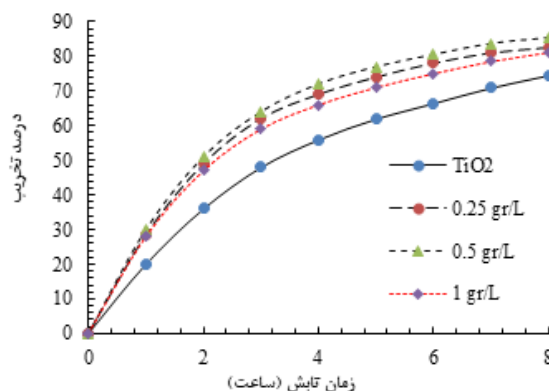
جدول ۲. مشخصات نمونه‌های مورد آزمایش و درصدهای تخریب متیلن بلو

شماره نمونه	سرعت چرخش (دور بر دقیقه)	غلظت سوسپانسیون کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم (گرم بر لیتر)	درصد تخریب	ثابت نرخ ظاهری	تعداد دوران (پوشش دهی)
A	۵۰۰	۰/۲۵	۸۲/۵	۰/۲۱۶	۵
B	۵۰۰	۰/۵	۸۵/۳	۰/۲۳۶	۵
C	۵۰۰	۱	۸۱/۱	۰/۲۰۳	۵
D	.	.	۷۴/۶	۰/۱۷	.



شکل ۵. سرعت واکنش تخریب متیلن بلو در شرایط مختلف

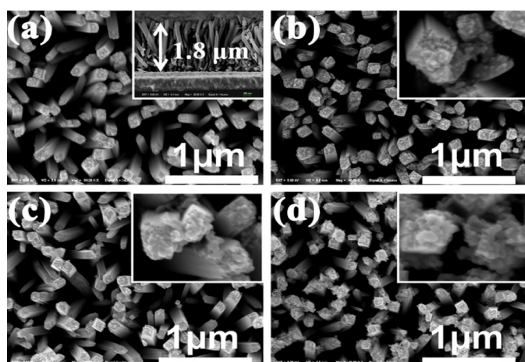
(شکل ۶)، تأثیر نانو فوتوکاتالیست‌های اکسید تیتانیوم و کرومات مس در غلظت‌های متفاوت بر پایه اکسید تیتانیوم بر روی درصد تخریب متیلن بلو محلول در آب در حضور نور UV را نشان می‌دهد. طبق شکل درصد تخریب نانو فوتوکاتالیست کرومات مس در غلظت‌های متفاوت بر پایه اکسید تیتانیوم بیشتر از نانوفوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم است. طبق (شکل ۶)، بهینه‌ترین غلظت سنتز کرومات مس بر روی اکسید تیتانیوم ۰/۵ گرم بر لیتر است که درصد تخریب حدود ۸۵/۳ درصد را نشان می‌دهد.



شکل ۶. اثر نانو فوتوکاتالیست‌های اکسید تیتانیوم و کرومات مس در غلظت‌های متفاوت بر پایه اکسید تیتانیوم بر روی درصد تخریب متیلن بلو محلول در آب در حضور نور UV

#### ۴-۶-۱. آنالیزهای انجام شده

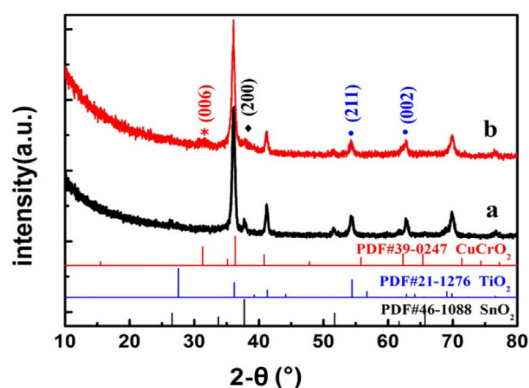
برابر با ۹۰ نانومتر و ۱/۸ میکرومتر است. (شکل‌های ۸ (b-d)) تصاویری از کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد که از سوسپانسیون نانو ذرات کرومات مس در غلظت‌های مختلف تهیه گردیده‌اند.



شکل ۸. تصاویر SEM از بالا و عرض نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم (شکل a) تصاویر FESEM از بالا از کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم (نمونه A شکل b)، نمونه B (شکل c) و نمونه C (شکل d)

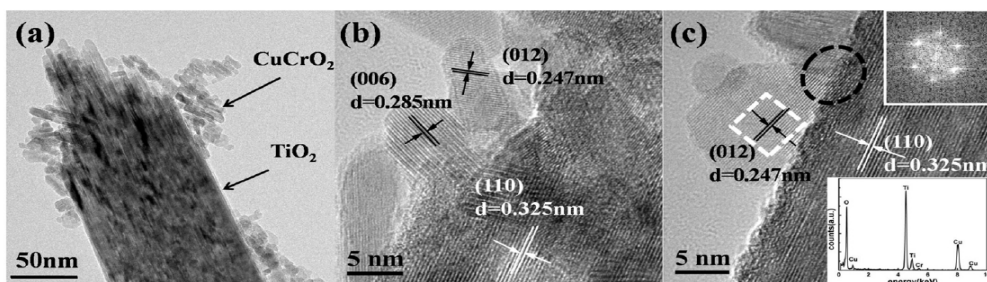
به منظور مطالعه دقیق و تفصیلی میکرو ساختارهای کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم، مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ انتقال الکترونی با وضوح بالا (HRTEM) جهت آزمون مورفولوژی نمونه B مطابق با (شکل ۹) انجام گرفت. تصویر TEM با بزرگنمایی کم کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم در (شکل ۹ a) نشان داده شده است. به روشنی می‌توان دید که کامپوزیت‌ها دارای ساختار نامتقارن بوده و از نانو ذرات کرومات مس و نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم تشکیل شده است. این تصویر TEM همچنین بیان می‌دارد اندازه کریستال نانو ذرات کرومات مس در حدود ۲۰ نانومتر و قطر نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم در حدود ۱۰۰ نانومتر است که با نتایج به دست آمده از مشاهدات FESEM مطابق (شکل ۸) همخوانی دارد. در ضمن (شکل‌های ۹ b و c) تصاویری با رزولوشن بالا از بخش اتصال نانو ذرات کرومات مس و نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد.

ساختار کریستالی فیلم نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم و فوتوکاتالیست ترکیبی کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم به دست آمده از آنالیز XRD در (شکل ۷)، نشان داده شده است. در این شکل، منحنی (a) بیانگر آن است که تمامی پیک‌ها مربوط به فاز روتیل چهاروجهی دی‌اکسید تیتانیوم و فاز ۴ وجهی  $\text{SnO}_2$  می‌باشند. پیک‌های اصلی در  $54/3^\circ$  و  $62/7^\circ$  درجه مربوط به صفحات کریستالی فیلم‌های نانو راد دی‌اکسید تیتانیوم است. در کنار پراش دی‌اکسید تیتانیوم و  $\text{SnO}_2$  در نمودار b، پیک‌های پراکنش اضافی در حدود  $31/4^\circ$  درجه را می‌توان به کرومات مس نسبت داد که متناظر با صفحات کریستالی ۶ گوش کرومات مس می‌باشند. علاوه بر شدت پیک‌های مشخصه ضعیف بوده که می‌توان آن را به مقدار ناچیز نانو ذرات کرومات مس در فوتوکاتالیست کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم نسبت داد.



شکل ۷. الگوهای XRD نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم (a) و کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم (b)

(شکل ۸)، تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، مجموعه نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم و کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. نما از بالا و بغل آرایه‌های نانو راد دی‌اکسید تیتانیوم خالص در (شکل ۸ a) دیده می‌شود. قطر و طول متوسط نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب



شکل ۹. تصویر TEM (a)، تصویر HRTEM (b)، الگوی SAED و طیف EDS فوتوکاتالیست کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم (نمونه B)

ایران حرکت به سوی احداث واحدهای MTP و MTO حائز اهمیت است.

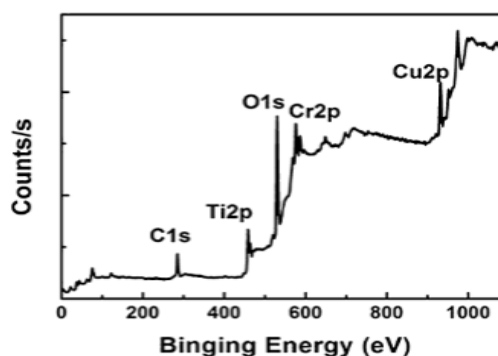
#### ۶. فهرست علائم

MTBE	متیل ترشری بوتیل اتر
CO <sub>2</sub>	کربن دی اکسید
H <sub>2</sub>	هیدروژن
CO	کربن مونوکسید
GTM	گاز به متانول
MTP	متانول به پروپیلن

#### مراجع:

- [1]. NOAA, Earth System Research Laboratory. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, Vol., 2021.
- [2]. D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon dioxide capture: prospects for new materials, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 49, No. 35, pp. 6058-6082, 2010.
- [3]. M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO<sub>2</sub> to chemicals, materials, and fuels. *Technological use of CO<sub>2</sub>*, *Chemical reviews*, Vol. 114, No. 3, pp. 1709-1742, 2014.
- [4]. G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catalysis Today*, Vol. 148, No. 3-4, pp. 191-205, 2009.
- [5]. G. Centi, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries, *Energy & Environmental Science*, Vol. 6, No. 6, pp. 1711-1731, 2013.
- [6]. J. Artz, T.E. Müller, K. Thenert, J.

علاوه بر این، حالت‌های شیمیایی عنصری کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم (نمونه B) با استفاده از اسپکتروسکوپی الکترون نوری اشعه X (XPS) مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصله در (شکل ۱۰) نشان داده شده است. طیف کامل XPS نشان می‌دهد تنها عناصر تیتانیوم، اکسیژن، مس، کروم و کربن در سطوح حضور دارند. این شکل، بیانگر تشکیل اکسید چند فازی از کرومات مس و دی اکسید تیتانیوم است.



شکل ۱۰. طیف کامل اسکن شده XPS فوتوکاتالیست کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم مربوط به نمونه B

#### ۵. نتیجه گیری و پیشنهادها

در این مطالعه، کاهش CO<sub>2</sub> به متانول از طریق فرآیندهای فوتوکاتالیز، الکتروکاتالیز و منابع تجدید پذیر مورد بررسی قرار گرفت. تولید متانول الکترولیزی و فوتوکاتالیستی در حال توسعه بوده و بر اساس تحقیقات انجام شده تا سال ۲۰۵۰ از لحاظ اقتصادی و مسائل زیست محیطی (انتشار کربن) به مرحله توجیه اقتصادی و اجرای صنعتی خواهند رسید.

همچنین، روش فوتوکاتالیستی جهت تولید گاز سنتز از نانو فوتوکاتالیست کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم به روش آزمایشگاهی بررسی گردید. در نتایج مشاهده شد که با تخریب ۸۵/۳ درصد هیدروکربن موجود در آب، کارایی نانوفوتوکاتالیست استفاده شده در تولید گاز سنتز حدود ۱۴ درصد بیشتر از نانو فوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم است. این نتیجه از لحاظ بهبود شرایط زیست محیطی در مسیر کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای حائز اهمیت است. در این مقاله فرآیند MTP و MTO از نظر توجیه اقتصادی و فرآیندی مورد مطالعه قرار گرفتند. با توجه به قیمت بسیار پایین متان در مقایسه با اتان و پروپان و وجود منابع عظیم متان در

- Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 44, pp. 508-518, 2015.
- [15]. J. Zhong, X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang, T. Zhang, State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, Chemical Society Reviews, Vol. 49, No. 5, pp. 1385-1413, 2020.
- [16]. G. Prieto, Carbon dioxide hydrogenation into higher hydrocarbons and oxygenates: thermodynamic and kinetic bounds and progress with heterogeneous and homogeneous catalysis, ChemSusChem, Vol. 10, No. 6, pp. 1056-1070, 2017.
- [17]. X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song, J.G. Chen, Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis, Chemical Reviews, Vol. 120, No. 15, pp. 7984-8034, 2020.
- [18]. S. Navarro-Jaén, M. Virginie, J. Bonin, M. Robert, R. Wojcieszak, A.Y. Khodakov, Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol, Nature Reviews Chemistry, Vol., pp. 1-16, 2021.
- [19]. R. Syah, A. Davarpanah, M. Elveny, A. Ghasemi, D. Ramdan, The Economic Evaluation of Methanol and Propylene Production from Natural Gas at Petrochemical Industries in Iran, Sustainability, Vol. 13, No. 17, pp. 9990, 2021.
- [20]. S. Chakraborty, J. Nayak, B. Ruj, P. Pal, R. Kumar, S. Banerjee, M. Sardar, P. Chakraborty, Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to methanol using membrane-integrated Green approach: A review on capture, conversion and purification, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 10, No. 1, pp. 1024-1034, 2020.
- Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, Sustainable conversion of carbon dioxide: an integrated review of catalysis and life cycle assessment, Chemical reviews, Vol. 118, No. 2, pp. 434-504, 2018.
- [7]. W.-H. Wang, Y. Himeda, J.T. Muckerman, G.F. Manbeck, E. Fujita, CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo-and electrochemical CO<sub>2</sub> reduction, Chemical reviews, Vol. 115, No. 23, pp. 12936-12973, 2015.
- [8]. Methanol Institute. The methanol industry. Methanol Institute <https://www.methanol.org/the-methanolindustry/>(2021). 2021.
- [9]. E. Alper, O.Y. Orhan, CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes, Petroleum, Vol. 3, No. 1, pp. 109-126, 2017.
- [10]. A. Goepfert, M. Czaun, J.-P. Jones, G.S. Prakash, G.A. Olah, Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products—closing the loop, Chemical Society Reviews, Vol. 43, No. 23, pp. 7995-8048, 2014.
- [11]. Carbon Recycling International. Resource efficiency by carbon recycling. CRI (2020). 2020; Available from: <https://www.carbonrecycling.is>.
- [12]. MefCO<sub>2</sub>. Methanol fuel from CO<sub>2</sub>. MefCO<sub>2</sub> <http://www.mefco2.eu>. 2016.
- [13]. J.K. Nørskov, Latimer, A. & Dickens C. F. Research needs towards sustainable production of fuels and chemicals. Energy-X <https://www.energy-x.eu/research-needs-report>. 2019.
- [14]. K.A. Ali, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: a critical review,



- CO<sub>2</sub> electroreduction in ionic liquids, *Frontiers in Chemistry*, Vol. 7, pp. 102, 2019.
- [28]. L. Lu, X. Sun, J. Ma, D. Yang, H. Wu, B. Zhang, J. Zhang, B. Han, Highly efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> to methanol on palladium-copper bimetallic aerogels, *Angewandte Chemie*, Vol. 130, No. 43, pp. 14345-14349, 2018.
- [29]. D. Yang, Q. Zhu, C. Chen, H. Liu, Z. Liu, Z. Zhao, X. Zhang, S. Liu, B. Han, Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts, *Nature communications*, Vol. 10, No. 1, pp. 1-9, 2019.
- [30]. M. Moura de Salles Pupo, R. Kortlever, Electrolyte effects on the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, *ChemPhysChem*, Vol. 20, No. 22, pp. 2926-2935, 2019.
- [31]. IRENA AND METHANOL INSTITUTE (2021), *Innovation Outlook: Renewable Methanol*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2021.
- [32]. S.J. Hill. Chinese coal miner starts on world's largest solar-powered hydrogen project. 2020; Available from: <https://reneweconomy.com.au>.
- [33]. Advanced Chemical Technologies. 2020 July; Available from: <http://advancedchemicaltech.com>.
- [34]. S.T. Wismann, J.S. Engbæk, S.B. Vendelbo, F.B. Bendixen, W.L. Eriksen, K. Aasberg-Petersen, C. Frandsen, I. Chorkendorff, P.M. Mortensen, Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production, *Science*, Vol. 364, No. 6442, pp. 756-759, 2019.
- [35]. E. Taibi, R. Miranda, W. Vanhoudt, T. Winkel, J.-C. Lanoix, F. Barth, *Hydrogen Engineering*, Vol. 8, No. 4, pp. 103935, 2020.
- [21]. F.N. Al-Rowaili, A. Jamal, M.S. Ba Shammakh, A. Rana, A review on recent advances for electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol using metal-organic framework (MOF) and non-MOF catalysts: challenges and future prospects, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 6, No. 12, pp. 15895-15914, 2018.
- [22]. L. Zhang, Z.J. Zhao, J. Gong, Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and their related reaction mechanisms, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 56, No. 38, pp. 11326-11353, 2017.
- [23]. J. Albo, A. Sáez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, Production of methanol from CO<sub>2</sub> electroreduction at Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O/ZnO-based electrodes in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 176, pp. 709-717, 2015.
- [24]. J. Albo, A. Irabien, Cu<sub>2</sub>O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to methanol, *Journal of Catalysis*, Vol. 343, pp. 232-239, 2016.
- [25]. J. Albo, G. Beobide, P. Castaño, A. Irabien, Methanol electrosynthesis from CO<sub>2</sub> at Cu<sub>2</sub>O/ZnO prompted by pyridine-based aqueous solutions, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Vol. 18, pp. 164-172, 2017.
- [26]. P.K. Jiwanti, K. Natsui, K. Nakata, Y. Einaga, Selective production of methanol by the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on boron-doped diamond electrodes in aqueous ammonia solution, *RSC advances*, Vol. 6, No. 104, pp. 102214-102217, 2016.
- [27]. D. Faggion Jr, W.D. Gonçalves, J. Dupont,



- [44]. M. Makarova, C. Williams, V. Romannikov, K. Zamaraev, J. Thomas, Influence of pore confinement on the catalytic dehydration of isobutyl alcohol on H-ZSM-5, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 86, No. 3, pp. 581-584, 1990.
- [45]. J. Nunan, K. Klier, R.G. Herman, Selective coupling of methanol and 2-methylpropan-1-ol to give 1-methoxy-2-methylpropane (methyl isobutyl ether), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol., No. 10, pp. 676-678, 1985.
- [46]. K.J. Smith, C.W. Young, R.G. Herman, K. Klier, Development of a kinetic model for alcohol synthesis over a cesium-promoted copper/zinc oxide catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 30, No. 1, pp. 61-71, 1991.
- [47]. G. Hatchings, C. Nicolaidis, M. Scurrill, Developments in the production of methyl tert-butyl ether, *Catalysis today*, Vol. 15, No. 1, pp. 23-49, 1992.
- [48]. Z. Nawaz, Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review, *Reviews in chemical engineering*, Vol. 31, No. 5, pp. 413-436, 2015.
- [49]. Z. Nawaz, Methyl-Tert-Butyl-Ether Synthesis Reactor Modelling and Optimization Using an Aspen Custom Modeler, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, Vol., pp. 1-7, 2017.
- [50]. ت.ص.ش. تهران، آشنایی با مجتمع پتروشیمی بندر امام. ۲۰۲۰، <https://www.mbkchem.com/#/bandar-emam-petroleum>
- [51]. Q. Yang, D. Zhang, H. Zhou, C. Zhang, Process simulation, analysis and optimization of a coal to ethylene glycol process, *Energy*, Vol. 155, pp. 521-534, from renewable power: Technology outlook for the energy transition, Vol., 2018.
- [36]. H.F.R. Power, Technology Outlook for the energy transition. 2018, IRENA, International Renewable Energy Agency.
- [37]. D. Simbeck, E. Chang, Hydrogen supply: cost estimate for hydrogen pathways—scoping analysis, *National Renewable Energy Laboratory*, Vol. 71, 2002.
- [38]. M. Taylor, P. Ralon, H. Anuta, S. Al-Zoghoul, Renewable Power Generation Costs in 2019; International Renewable Energy Agency: Masdar City, Abu Dhabi, 2020, Google Scholar, Vol.
- [39]. IRENA, Recycle: bioenergy. Circular carbon economy”, Report 05, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2020.
- [40]. C. Nicolaidis, C. Stotijn, E. Van der Veen, M. Visser, Conversion of methanol and isobutanol to MTBE, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 103, No. 2, pp. 223-232, 1993.
- [41]. J. Johnson, F. Peterson, Watch out; Here comes reformulated gasoline, *CHEMTECH; (United States)*, Vol. 21, No. 5, 1991.
- [42]. J.N. Armor, New catalytic technology commercialized in the USA during the 1980's, *Applied catalysis*, Vol. 78, No. 2, pp. 141-173, 1991.
- [43]. A.G. Stepanov, K.I. Zamaraev, J.M. Thomas, 13C CP/MAS and 2H NMR study of tert-butyl alcohol dehydration on H-ZSM-5 zeolite. Evidence for the formation of tert-butyl cation and tert-butyl silyl ether intermediates, *Catalysis letters*, Vol. 13, No. 4, pp. 407-422, 1992.





- 2017, Wiley Online Library. p. 4228-4235.
- [60]. T. Butburee, P. Chakthranont, C. Phawa, K. Faungnawakij, Beyond artificial photosynthesis: prospects on photobiorefinery, *ChemCatChem*, Vol. 12, No. 7, pp. 1873-1890, 2020.
- [61]. J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. An, H. Liu, T. Liu, C. Li, A highly selective and stable ZnO-ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Science advances*, Vol. 3, No. 10, pp. e1701290, 2017.
- [62]. T. Yan, L. Wang, Y. Liang, M. Makaremi, T.E. Wood, Y. Dai, B. Huang, A.A. Jelle, Y. Dong, G.A. Ozin, Polymorph selection towards photocatalytic gaseous CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Nature communications*, Vol. 10, No. 1, pp. 1-10, 2019.
- [63]. X. Yan, W. Sun, L. Fan, P.N. Duchesne, W. Wang, C. Kübel, D. Wang, S.G.H. Kumar, Y.F. Li, A. Tavasoli, Nickel@ Siloxene catalytic nanosheets for high-performance CO<sub>2</sub> methanation, *Nature communications*, Vol. 10, No. 1, pp. 1-11, 2019.
- [64]. L. Wang, M. Ghossoub, H. Wang, Y. Shao, W. Sun, A.A. Tountas, T.E. Wood, H. Li, J.Y.Y. Loh, Y. Dong, Photocatalytic hydrogenation of carbon dioxide with high selectivity to methanol at atmospheric pressure, *Joule*, Vol. 2, No. 7, pp. 1369-1381, 2018.
- [65]. J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y.F. Li, H. Wang, M. Ghossoub, K.T. Butler, A. Walsh, G.A. Ozin, Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> by metal oxides: defect engineering—perfecting imperfection, *Chemical Society Reviews*, Vol. 46, No. 15, pp. 4631-4644, 2017.
- 2018.
- [52]. Y.-s. Luo, K. Yang, Q. Tang, J. Zhang, B. Xiong, A multi-criteria network-aware service composition algorithm in wireless environments, *Computer Communications*, Vol. 35, No. 15, pp. 1882-1892, 2012.
- [53]. Z. Xia, Z. Hu, J. Luo, UPTP vehicle trajectory prediction based on user preference under complexity environment, *Wireless Personal Communications*, Vol. 97, No. 3, pp. 4651-4665, 2017.
- [54]. C.A. Salman, M. Naqvi, E. Thorin, J. Yan, Impact of retrofitting existing combined heat and power plant with polygeneration of biomethane: A comparative techno-economic analysis of integrating different gasifiers, *Energy Conversion and Management*, Vol. 152, pp. 250-265, 2017.
- [55]. J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process, *Catalysis today*, Vol. 106, No. 1-4, pp. 103-107, 2005.
- [56]. C.N. Eng, E. Arnold, B. Vora, T. Fuglerud, S. Kvisle, H. Nilsen. Integration of the UOP/HYDRO MTO process into ethylene plants. in 10th Ethylene Producers' Conference. 1998.
- [57]. P. Barger, Methanol to olefins (MTO) and beyond, *Catalytic Science Series*, Vol. 3, pp. 239-260, 2002.
- [58]. X. Yu, S. Moldovan, V.V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, Design of core-shell titania-heteropolyacid-metal nanocomposites for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO at ambient temperature, *Nanoscale Advances*, Vol. 1, No. 11, pp. 4321-4330, 2019.
- [59]. H. Dau, E. Fujita, L. Sun, Artificial photosynthesis: Beyond mimicking nature.



# The Application of Nano photocatalyst in the Production of Synthesis Gas for the Production of Renewable Methanol: an Experimental and Review Study

Abdolah Golkari<sup>1,4\*</sup>, Ayoub Bahmyari<sup>2,4</sup>, Danial Sargazi<sup>3,4</sup>

1. M.Sc., Department of Chemical Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran
2. M.Sc., Department of Chemical Engineering, Shahreza Beranch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran
3. M.Sc., Group of Gas Engineering, Petroleum University of Technology, Ahvaz, Iran
4. Senior Operator, Persian Gulf Apadana Petrochemical Company, Asaluyeh, Iran

\*Corresponding Author, Email Address: a.golkari@pgapco.ir

## Abstract

Methanol is one of the four basic chemicals that is used beside ethylene, propylene and ammonia to produce other chemicals. Industrial production of methanol is dependent on synthesis gas (a mixture of CO, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>). One of the approaches of producing hydrogen from renewable and organic sources is green hydrogen, and researches in this field is being developed as a renewable fuel. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is a greenhouse gas and the main reason of global climate change, which is being studied and recycled to valuable products and fuels. Methanol production is one of method for decreasing CO<sub>2</sub>. In this study, using an experimental method of nano-photocatalyst and UV light (renewable method), synthesis gas by combining water and hydrocarbons was produced. Experimental results show that with the degradation of 85.3% of hydrocarbons in water, the efficiency of titanium oxide-based copper chromate nano-photocatalyst in the production of synthesized gas is about 14% higher than that of titanium oxide nano-photocatalyst. In addition, the crystalline phase and material structure, morphology and chemical composition were tested and analyzed using the measurements of XRD, SEM/EDS, TEM/EDS and XPS. This catalytic technique can be important in producing a clean fuel due to the reduction of greenhouse gas emissions and environmental effects. One of the applications of methanol in MTBE feed is to increase the octane number of gasoline. It is also proposed, with the reduction of methanol prices in the global market in the future and the growing importance of environmental issues, through appropriate incentives, efforts should be made to invest in the conversion of methanol to propylene.

**Keywords:** Nano photocatalyst, Synthesis gas, Renewable Methanol, Green Hydrogen, MTBE Unit, Propylene

